日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年　９月１８日

出願番号
Application Number: 特願２００３－３２６５４７

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００３－３２６５４７]

出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

Masaaki MIKI, et al. Q77837
SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC
LIGHTSENSITIVE MATERIAL
Filing Date: October 23, 2003
Mark Boland 202-293-7060
(3) of 3.

２００３年１０月１５日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０８４７７７

【書類名】　特許願
【整理番号】　A000304430
【提出日】　平成15年 9月18日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　G03C　7/20
G03C　1/295
G03C　1/035
【発明者】
【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
【氏名】　稲見　義靖
【発明者】
【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
【氏名】　三木　正章
【発明者】
【住所又は居所】　神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
【氏名】　細川　淳一郎
【特許出願人】
【識別番号】　000005201
【氏名又は名称】　富士写真フイルム株式会社
【代理人】
【識別番号】　100058479
【弁理士】
【氏名又は名称】　鈴江　武彦
【電話番号】　03-3502-3181
【選任した代理人】
【識別番号】　100091351
【弁理士】
【氏名又は名称】　河野　哲
【選任した代理人】
【識別番号】　100088683
【弁理士】
【氏名又は名称】　中村　誠
【選任した代理人】
【識別番号】　100084618
【弁理士】
【氏名又は名称】　村松　貞男
【選任した代理人】
【識別番号】　100092196
【弁理士】
【氏名又は名称】　橋本　良郎
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】　特願2002-311604
【出願日】　平成14年10月25日
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】　特願2003- 60367
【出願日】　平成15年 3月 6日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】　011567
【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】　特許請求の範囲　1
【物件名】　明細書　1
【物件名】　要約書　1
【包括委任状番号】　9800696

【書類名】特許請求の範囲
【請求項１】
支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、および保護層をそれぞれ少なくとも１層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀カラー感光材料が、分子内にヘテロ原子を少なくとも３個有する写真感度を増加させる化合物を少なくとも１種含有し、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも１層に含有される乳剤が
(i)　沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、
(ii)　且つ、円相当直径１．０μｍ以上、厚み０．１５μｍ以下であり、
(iii) 且つ、年輪構造の無い厚み０．１μｍ以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有するシェル部とからなり、
（１１１）面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。
【請求項２】
前記保護層の厚みの総和が３μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【書類名】明細書
【発明の名称】ハロゲン化銀カラー写真感光材料
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは、高感度でかつ粒状性に優れ、さらには鮮鋭度が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、カラーネガフィルムのユーザーベネフィットを高めるためにますます高感度化が求められている。特に近年、様々な露光条件に対して手軽にかつ簡単に対応できるレンズ付フィルムやズーム機能付コンパクトカメラの浸透により、特定写真感度（ＩＳＯ感度）８００以上の高感度フィルムの常用化が行われている。
【０００３】
このようなフィルムの高感度化は、暗い室内でのストロボを使用しない撮影、スポーツ写真等の望遠レンズを使用した高速シャッターでの撮影、天文写真などの長時間露光を必要とする撮影など、感光材料における撮影領域の拡大を可能にし、その結果、ユーザーに対する多大なメリットをもたらすことになる。よって、フィルムの高感度化は当業界に課せられた永遠のテーマの一つである。
【０００４】
かつての高感度フィルムは、高感度を追求するあまり、ユーザーが我慢の限界をはるかに越えるような低画質な画像しか得られないような状況にあったことから、ユーザーは感度もしくは画質の二者択一を迫られ、結果的に感度よりも画質を選択せざるを得なかった。
【０００５】
感光材料の高感度化のためには、感光素子であるハロゲン化銀粒子のサイズを増加し、更に他の高感度化技術と併用するのが当業界での常套手段となっている。
【０００６】
ハロゲン化銀の粒子サイズを増加させると、ある程度までは感度が上昇するが、ハロゲン化銀の含有量を一定にしている限り、必然的にハロゲン化銀粒子数の減少、すなわち現像開始点の数が減少し、粒状性が大きく損なわれるという欠点を有する。
【０００７】
さらに、このような単位面積当たりのハロゲン化銀粒子数を増加させる設計、すなわち感光材料中に塗布されるハロゲン化銀量が増加すると、感光材料の製造後使用されるまでの間に、カブリ増加、感度低下、粒状性劣化などの写真性能の劣化が起こるという問題が生ずる。
【０００８】
一方で、最近、酸化現像主薬と反応しないヘテロ原子を最低３個有する化合物をハロゲン化銀写真感光材料に含有させることにより、粒状性を悪化させずに感度増加を行う技術が公開されている。（例えば、特許文献１参照。）。
【０００９】
感光材料の高感化のために、平板状ハロゲン化銀粒子が使用されてきた。平板状ハロゲン化銀粒子に関しては、すでにその製法、および使用技術が開示されており、分光増感色素による色増感効率の向上を含む、感度／粒状性の関係改良等の利点が知られている(例えば、特許文献２参照。)。
【００１０】
このような利点を持つ平板状粒子の性能向上のために様々な研究が進んできた。円相当直径が大きく厚さの薄い平板状粒子は分光増感色素を多く吸着できるため高感度化に有利である。平板状粒子は薄いほど色素を多く吸着できるが、実際には、粒子の厚さが薄くなるに伴い、増感色素の吸着量増加に見合った高感度化効果を得るのは難しくなる。その原

因の一つとして、例えば粒子内の好ましくない電子トラップの影響が挙げられ、該電子トラップを除くことによる感度の改良技術が開示されている(例えば、特許文献３参照。)。

【００１１】

しかしながら、このような技術を用いても、平板状粒子の厚さが薄くなるに伴って、高感化に有効な転位線の導入が難くなるなどの問題が発生し、意図した高感度化は得られていない。そのため、さらなる高感度化技術が望まれていた。

【００１２】

一方で、感光材料の鮮鋭度に関しては、保護層の厚みを薄くすることによって改良できることが知られている。また、平板状粒子を用いて感光材料の膜厚を薄くすることによって、鮮鋭度を向上できることが記載されている（例えば、特許文献４参照）。しかし、平板状粒子の厚さが薄くなっていくと、平板状粒子自身による光散乱が増大する。そのため、感光材料の鮮鋭度は、用いる平板状粒子の厚さを薄くするとむしろ低下してしまうという問題点が生じた。

【００１３】

上記の状況から、平板状粒子の利点を生かして高感度であり、かつ鮮鋭度の高い感光材料を得ることは困難であった。

【特許文献１】特開2000-194085号公報

【特許文献２】米国特許第4,434,226号明細書

【特許文献３】特開2001-281778号公報

【特許文献４】特開平5-034857号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明は上記従来技術の有する問題点を解決すべく開発されたものであり、高感度でかつ粒状性に優れ、さらには鮮鋭度が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明の目的は以下の方法によって達成された。

（１）　支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、および保護層をそれぞれ少なくとも１層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀カラー感光材料が、分子内にヘテロ原子を少なくとも３個有する写真感度を増加させる化合物を少なくとも１種含有し、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも１層に含有される乳剤が

（ｉ）沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、

（ｉｉ）且つ、円相当直径１．０μｍ以上、厚み０．１５μｍ以下であり、

（iii）且つ、年輪構造の無い厚み０．１μｍ以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有するシェル部とからなり、

（１１１）面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【００１６】

（２）　前記保護層の厚みの総和が３μｍ以下であることを特徴とする（１）に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

（３）　分子内にヘテロ原子を少なくとも３個有する写真感度を増加させる化合物が、1,3,4,6-テトラアザインデン系化合物であることを特徴とする（１）または（２）に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

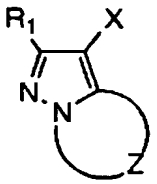
【００１７】

（４）　分子内にヘテロ原子を少なくとも３個有する写真感度を増加させる化合物が、下記一般式（Ａ）または一般式（Ｂ）で表されることを特徴とする（１）乃至（３）のい

ずれか一項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化１】

一般式（Ａ）



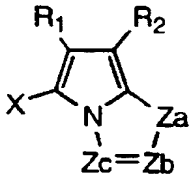
(A)

【００１８】

一般式（Ａ）中、R_1は、水素原子または、置換基を表す。Ｚは、窒素原子を２から４個含む５員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（縮合環を含む）を有してもよい。Ｘは、水素原子、または置換基を表す。

【化２】

一般式（Ｂ）



(B)

【００１９】

一般式（Ｂ）中、Ｚａは、-ＮＨ-または、-ＣＨ（R_3）-を表し、Ｚｂ及びＺｃは、それぞれ独立に－Ｃ（R_4）＝、または、-Ｎ＝を表す。R_1、R_2及びR_3は、それぞれ独立にハメットの置換基定数σp値が０．２以上、１．０以下の電子吸引性基を表す。R_4は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に２つのR_4が存在する場合には、２つのR_4は同じであっても異なっていてもよい。Ｘは、水素原子、または置換基を表す。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２０】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

まず、本発明の分子内にヘテロ原子を少なくとも３個有する写真感度を増加させる化合物（以下、本発明の化合物とも言う。）について述べる。ここでヘテロ原子とは炭素又は水素以外のいずれの原子をも包含するが、窒素、イオウ、リン、酸素が好ましい。

【００２１】

本発明の化合物が複素環である場合には、ヘテロ原子は環系の構成部分に３個以上存在する、あるいは少なくとも１個のヘテロ原子が環系の構成部分に存在し、環系に対して外部、少なくとも１つの非共役単結合により環系から分離した位置、又は環系のさらなる置換基の一部分に少なくとも２個以上のヘテロ原子が存在することを意味する。

【００２２】

本発明において感光材料の写真感度が増加するとは、Ｓ0.2が０．０２以上増加することを示し、０．０３以上増加することが好ましく、０．０４以上増加することがより好ましい。Ｓ0.2とは、実施例１に記載の現像処理方法にて現像した感光材料においてかぶり＋０．２の濃度を与える露光量の逆数の対数値を示す。写真感度を増加させる化合物とは、感光材料がその化合物を含有した時のＳ0.2の値が該化合物を含有しない場合に比較して０．０２以上高くなる化合物をいう。

【００２３】

本発明の化合物は、感光材料中のハロゲン化銀感光性層または非感光性層のいずれに用いてもよいが、ハロゲン化銀感光性層に用いることが好ましい。

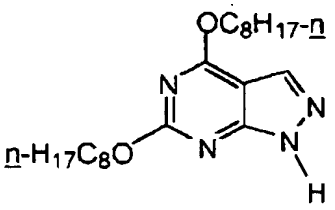
【００２４】

本発明の化合物をハロゲン化銀感光性層に用いる場合であり、感光性層が感度の異なる複数の層に分かれている場合には、どの感度の層に用いてもよいが、最も高感度の層に用いることが好ましい。

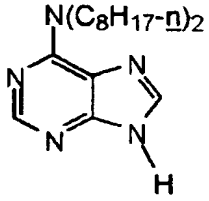
【００２５】
本発明の化合物を非感光性層に用いる場合には赤感性層と緑感性層又は緑感性層と青感性層の間に位置する中間層に用いることが好ましい。
【００２６】
本発明の化合物を感光材料中に添加する方法には特に規定はなく、高沸点有機溶媒等とともに乳化分散する方法、固体分散、メタノールなどの有機溶媒に溶解して塗布液に添加する方法、ハロゲン化銀乳剤の調製時に添加する方法などがあるが、乳化分散により感光材料中に導入することが好ましい。
【００２７】
本発明の化合物には、現像主薬酸化体と反応してヘテロ原子を最低３個有する化合物の残基を放出する化合物も含まれ、好ましく用いられる。
【００２８】
本発明の化合物の含有量に特に制限はないが、感光材料中0.1～1000mg/m^2が好ましく、1～500mg/m^2がより好ましく、5～100mg/m^2が特に好ましい。
【００２９】
感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いる場合は、同一層中の含有量は銀１モル当たり1×10^{-4}～1×10^{-1}モルが好ましく、1×10^{-3}～5×10^{-2}モルがより好ましい。
【００３０】
以下に、本発明の化合物例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【化３】

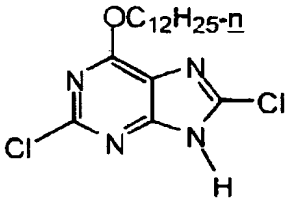
HET-1



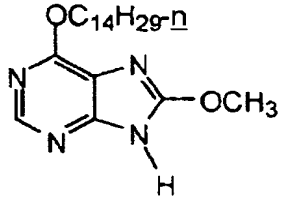
HET-6



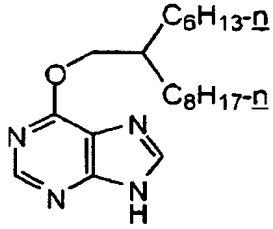
HET-2



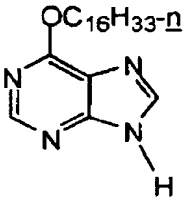
HET-7



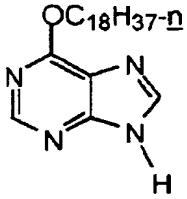
HET-3



HET-8



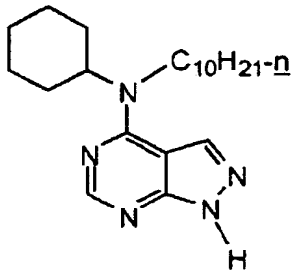
HET-4



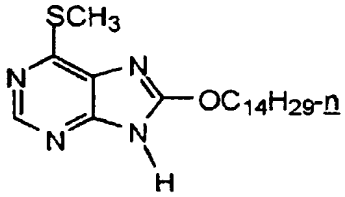
HET-9



HET-5



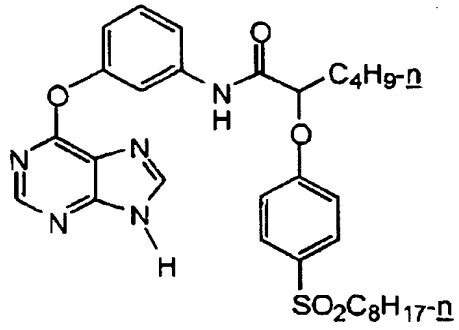
HET-10



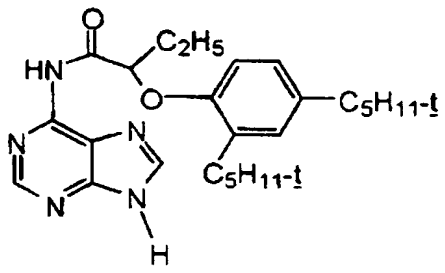
【００３１】

【化４】

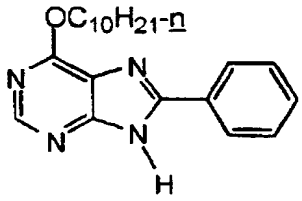
HET-11



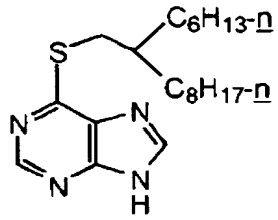
HET-15



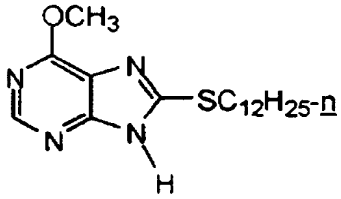
HET-12



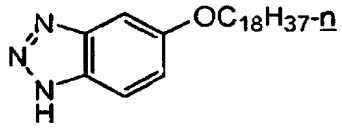
HET-16



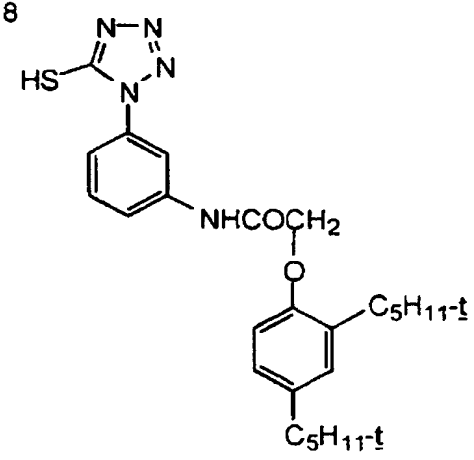
HET-13



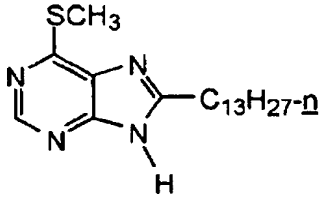
HET-17



HET-18



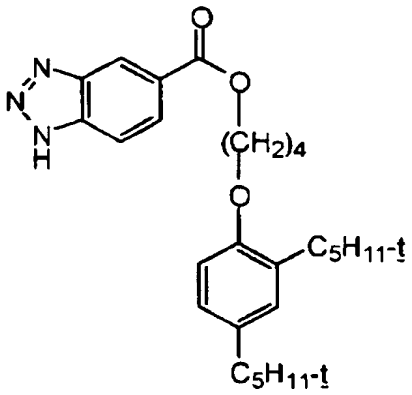
HET-14



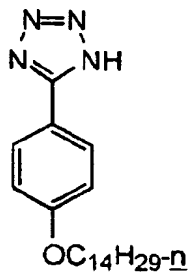
【００３２】

【化５】

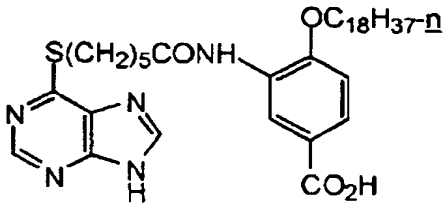
HET-19



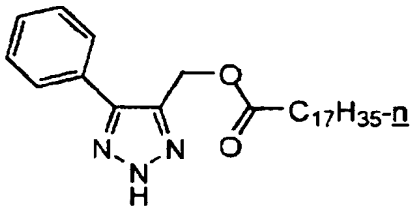
HET-23



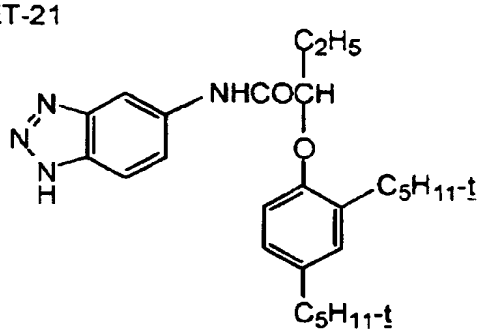
HET-20



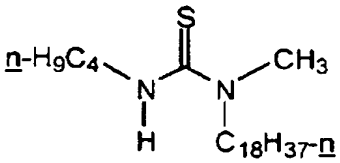
HET-24



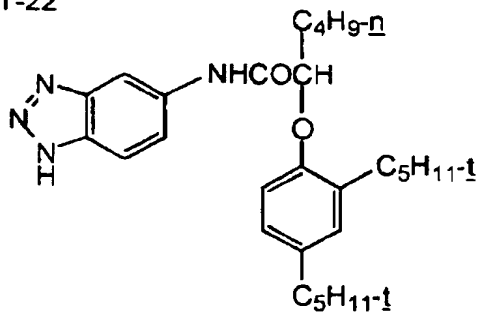
HET-21



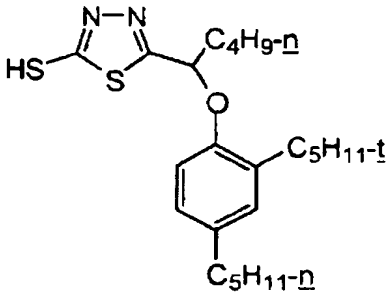
HET-25



HET-22



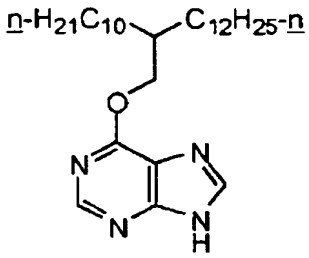
HET-26



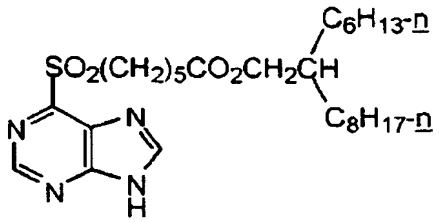
【００３３】

【化６】

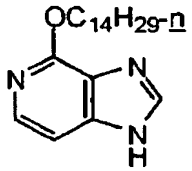
HET-27



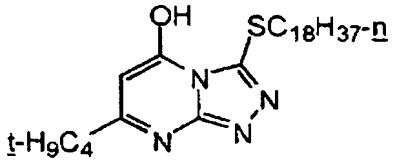
HET-32



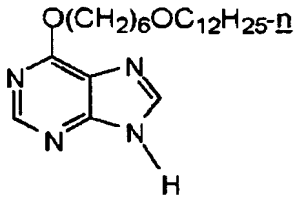
HET-28



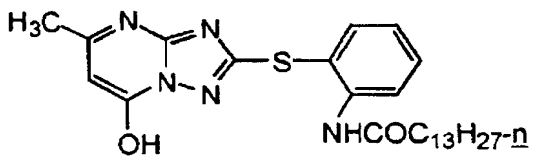
HET-33



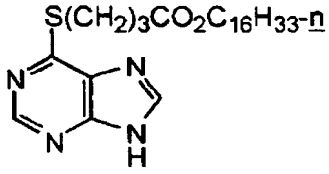
HET-29



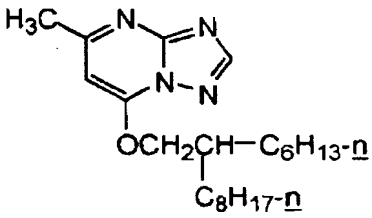
HET-34



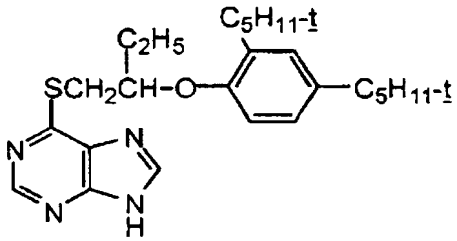
HET-30



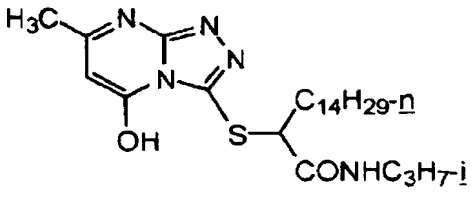
HET-35



HET-31



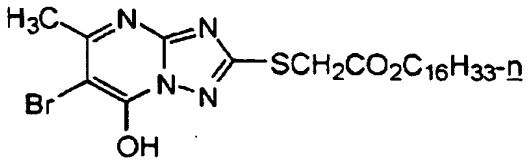
HET-36



【００３４】

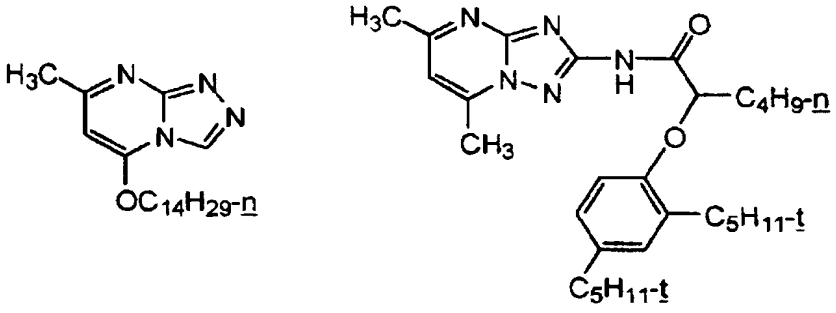
【化７】

HET-37

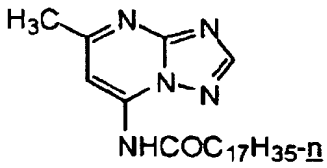


HET-41

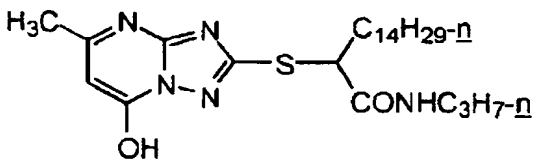
HET-38



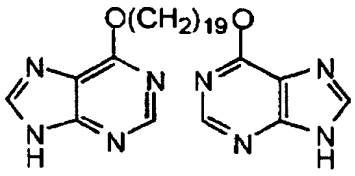
HET-39



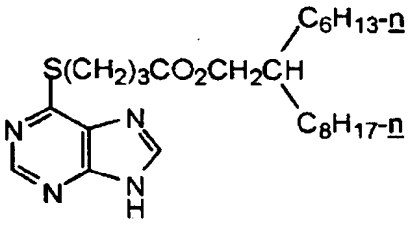
HET-42



HET-40



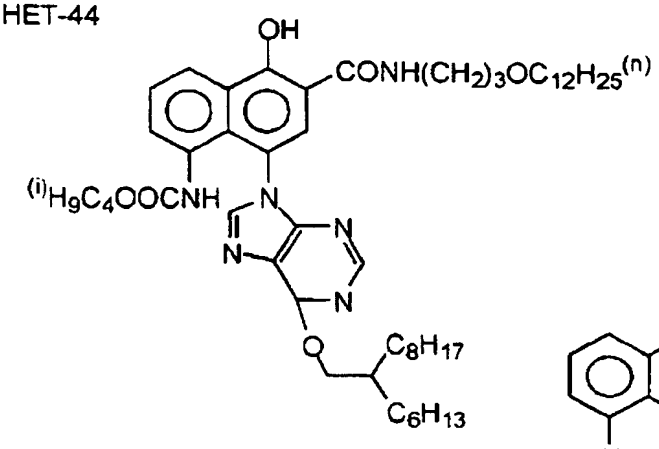
HET-43



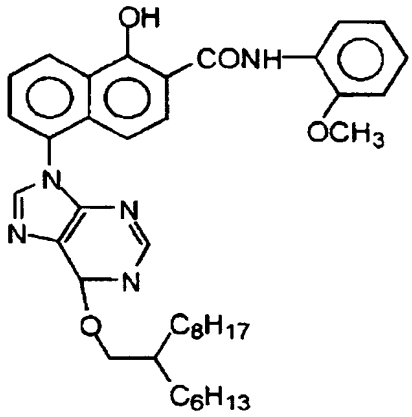
【００３５】

【化８】

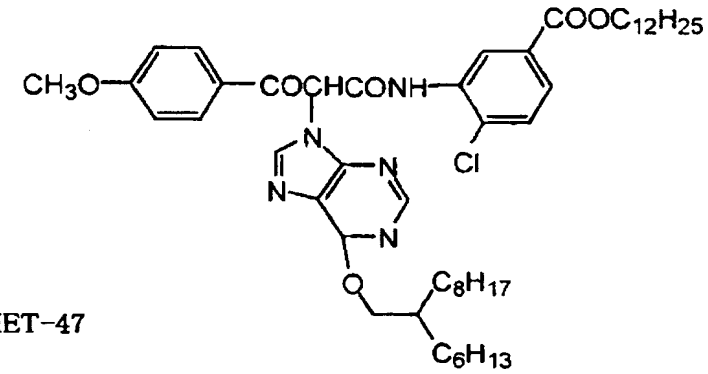
HET-44



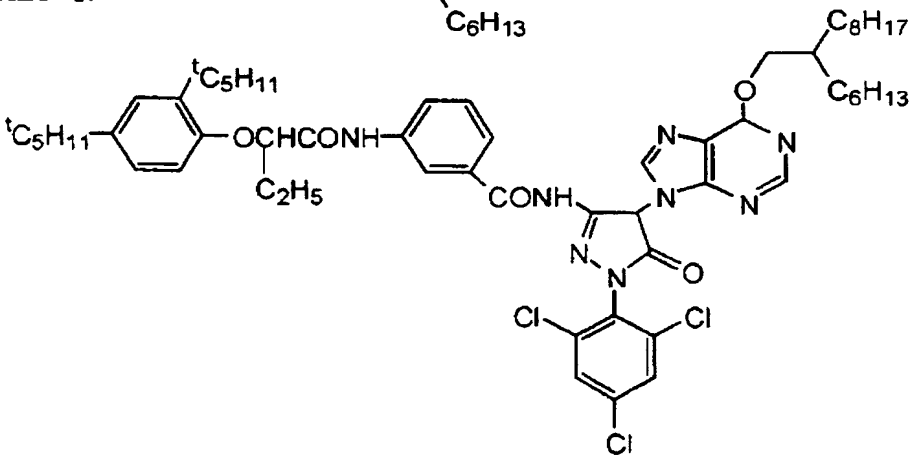
HET-46



HET-45



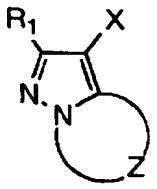
HET-47



【００３６】

次に、本発明において更に好ましい化合物である一般式（Ａ）もしくは一般式（Ｂ）で表される化合物について述べる。

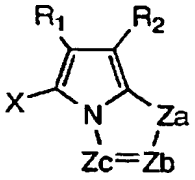
【化９】



(A)

【００３７】

【化１０】



(B)

【００３８】

一般式（Ａ）中、R_1は、水素原子または、置換基を表す。Ｚは、窒素原子を２から４個含む５員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（縮合環を含む）を有してもよい。Ｘは、水素原子、または置換基を表す。

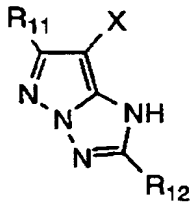
【００３９】

一般式（Ｂ）中、Ｚａは、-ＮＨ-または、-ＣＨ（R_3）-を表し、Ｚｂ及びＺｃは、それぞれ独立に－Ｃ（R_4）＝、または、-Ｎ＝を表す。R_1、R_2及びR_3は、それぞれ独立にハメットの置換基定数σp値が０．２以上、１．０以下の電子吸引性基を表す。R_4は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に２つのR_4が存在する場合には、２つのR_4は同じであっても異なっていてもよい。Ｘは、水素原子、または置換基を表す。

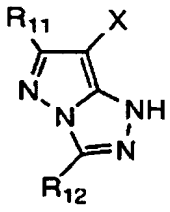
【００４０】

以下、本化合物について詳細に説明する。一般式（Ａ）で表される骨格のうち好ましい骨格は、１Ｈ-ピラゾロ[１，５-ｂ][１，２，４]トリアゾール、１Ｈ-ピラゾロ[５，１-ｃ][１，２，４]トリアゾールであり、それぞれ一般式（Ａ-１）及び一般式（Ａ-２）で表される。

【化１１】



(A-1)



(A-2)

【００４１】

式中、R_{11}、R_{12}は、置換基を表し、Ｘは、水素原子または、置換基を表す。

【００４２】

一般式（Ａ-１）及び（Ａ-２）における置換基R_{11}、R_{12}、Ｘについて詳しく説明する。

【００４３】

R_{11}は、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子）、アルキル基（炭素数１～６０。例えば、メチル、エチル、プロピル、iso-ブチル、ｔ-ブチル、ｔ-オクチル、１-エチルヘキシル、ノニル、ウンデシル、ペタデシル、ｎ-ヘキサデシル、３-デカンアミドプロピル）、アルケニル基（炭素数２～６０。例えば、ビニル、アリル、オレイル）、シクロアルキル基（炭素数5～６０。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、４-ｔ-ブチルシクロヘキシル、１-インダニル、シクロドデシル）、アリール基（

炭素数６～６０。例えば、フェニル、ｐ-トリル、ナフチル）、アシルアミノ基（炭素数２～６０。例えば、アセチルアミノ、ｎ-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、２-ヘキシルデカンアミド、２-（２’，４’-ジ-ｔ-アミルフェノキシ）ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド）、スルホンアミド基（炭素数１～６０。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、ウレイド基（炭素数２～６０。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-ｎ-オクチルアミノカルボニルアミノ）、ウレタン基（炭素数２～６０。例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、２-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ）、アルコキシ基（炭素数１～６０。例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ｎ-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（炭素数６～６０。例えば、フェノキシ、２，４-ジ-ｔ-アミルフェノキシ、４-ｔ-オクチルフェノキシ、ナフトキシ）、アルキルチオ基（炭素数１～６０。例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（炭素数６～６０。例えば、フェニルチオ、４-トデシルオキシフェニルチオ）、アシル基（炭素数１～６０。例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル）、スルホニル基（炭素数１～６０。例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル）、シアノ基、カルバモイル基（炭素数１～６０。例えば、Ｎ，Ｎ-ジシクロヘキシルカルバモイル）、スルファモイル基（炭素数０～６０。例えば、Ｎ，Ｎ-ジメチルスルファモイル）、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、アルキルアミノ基（炭素数１～６０。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ）、アリールアミノ基（炭素数６～６０。例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、Ｎ-メチル-Ｎ-フェニルアミノ）、複素環基（炭素数０～６０。好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数３～８、より好ましくは５～６であり、例えば、後述するＸの項で例示する基）、アシルオキシ基（炭素１～６０。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリストイルオキシ、ベンゾイルオキシ）などが挙げられる。

【００４４】

上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものや、可能な場合は縮合環を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。また、縮合環としては、ベンゼン等が挙げられる。

【００４５】

これらの置換基のうち、好ましいR_{11}としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。特に好ましくは、分岐のアルキル基である。

【００４６】

Ｘは、水素原子または置換基を表し、置換基としては、先にR_{11}として列挙した置換基が挙げられる。Ｘにより表される置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基若しくは、現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、アルコキシ基（エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等）、アリールオキシ基（４-カルボキシフェノキシ、４-（４-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ、４-メタンスルホニル-３-カルボキシフェノキシ、２-メタンスルホニル-４-アセチルスルファモイルフェノキシ等）、アシルオキシ基（アセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、スルホニルオキシ基（メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等）、アシルアミノ基（ヘプタフルオロブチリルアミノ等）、ス

ルホンアミド基（メタンスルホンアミド等）、アルコキシカルボニルオキシ基（エトキシカルボニルオキシ等）、カルバモイルオキシ基（ジエチルカルバモイルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等）、アルキルチオ基（２-カルボキシエチルチオ等）、アリールチオ基（２-オクチルオキシ-５-ｔ-オクチルフェニルチオ、２-（２，４-ジ-ｔ-アミルフェノキシ）ブチリルアミノフェニルチオ等）、複素環チオ基（１-フェニルテトラゾリルチオ、２-ベンズイミダゾリルチオ等）、複素環オキシ基（２-ピリジルオキシ、５-ニトロ-２-ピリジルオキシ等）、５員もしくは６員の含窒素複素環基（１-トリアゾリル、１-イミダゾリル、１-ピラゾリル、５-クロロ-１-テトラゾリル、１-ベンゾトリアゾリル、２-フェニルカルバモイル-１-イミダゾリル、５，５-ジメチルヒダントイン-３-イル、１-ベンジルヒダントイン-３-イル、５，５-ジメチルオキサゾリジン-２，４-ジオン-３-イル、プリン等）、アゾ基（４-メトキシフェニルアゾ、４-ピバロイルアミノフェニルアゾ等）等を挙げることができる。

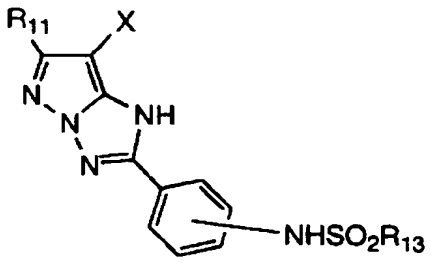
【００４７】

Ｘにより表される置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する５員若しくは、６員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、アルキル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、置換アリールオキシ基、置換アリールチオ基、アルキルチオ基または、１-ピラゾリル基である。

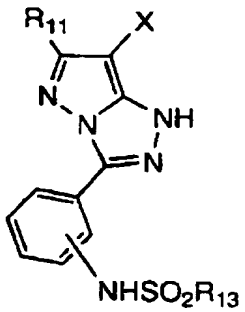
【００４８】

R_{12}は、R_{11}について例示した置換基が挙げられ、好ましい置換基として、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。より好ましくは、置換アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基であり、一般式（Ａ-３）、（Ａ-４）で表される化合物が好ましい。一般式（Ａ-３）及び（Ａ-４）において、$-NHSO_2R_{13}$の置換位置に特に制限はないが、ｍ-及びｐ-位が好ましく、ｐ-位が最も好ましい。

【化１２】



(A-3)



(A-4)

【００４９】

一般式中、R_{11}、Ｘは、一般式（Ａ-１）、（Ａ-２）と同義であり、R_{13}は、置換基を表す。R_{13}により表される置換基としては、先にR_{11}として列挙した置換基が挙げられる。置換基として好ましくは、置換アリール基、置換もしくは無置換のアルキル基が挙げられる。この場合の置換基としては、先にR_{11}とし列挙した置換基が挙げられる。

【００５０】

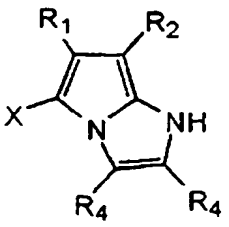
前記一般式（Ａ-１）、（Ａ-２）で表される、本発明に好ましく使用される化合物は、R_{11}、R_{12}を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。本発明において、好ましくは、一般式（Ａ-１）で表される化合物であり、更に一般式（Ａ-３）で表される化合物がより好ましい。

【００５１】

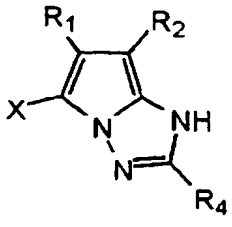
次に、一般式（Ｂ）について説明する。

本発明の一般式（Ｂ）により表される化合物として具体的には、下記一般式（Ｂ３）～（Ｂ１０）で表わされる。

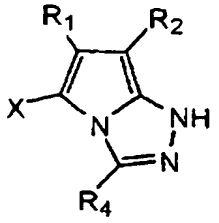
【化１３】



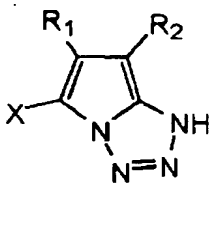
(B3)



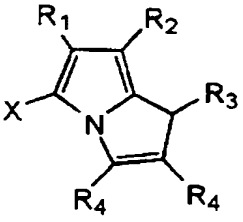
(B4)



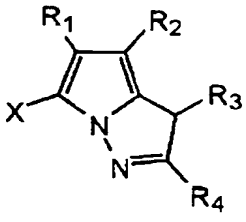
(B5)



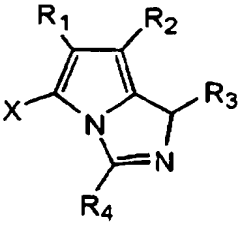
(B6)



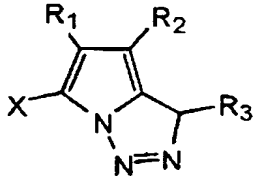
(B7)



(B8)



(B9)



(B10)

【００５２】

式中、R_1～R_4、及びXは、一般式（Ｂ）におけるそれぞれと同義である。

本発明において、一般式（Ｂ３）、（Ｂ４）、（Ｂ５）、（Ｂ８）で表される化合物が好ましく、特に（Ｂ４）で表される化合物が好ましい。

【００５３】

一般式（Ｂ）において、R_1、R_2及びR_3で表わされる置換基は、ハメットの置換基定数σｐ値が、０．２０以上１．０以下の電子吸引性基である。好ましくは、σｐ値が、０．2以上０．８以下の電子吸引性基である。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平

衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために１９３５年にＬ．Ｐ．Ｈａｍｍｅｔにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数にはσｐ値がとσｍ値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載あるが、例えば、Ｊ．Ａ．Ｄｅａｎ編「Lange’ｓ Handbook of Chemistry」第１２版、１９７９年（ＭｃＧｒａｗ-Ｈｉｌｌ）や「化学の領域-増刊-」、１２２号、９６～１０３頁、１９７９年（南江堂）、 Chemical Review, ９１巻、１６５頁～１９５頁、１９９１年に詳しい。

【００５４】

本発明においてR1、R2及びR3は、ハメットの置換基定数値によって規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲に含まれる限り包含されることは勿論である。

【００５５】

σｐ値が０．２以上１．０以下の電子吸引性基である具体例として、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、等が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有することが可能な基は、後述するR4で挙げるような置換基を更に有していてもよい。

【００５６】

R1、R2及びR3として好ましくは、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基，スルホニル基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基である。

【００５７】

R1とR2の組み合わせとして好ましくは、R1がシアノ基で、R2がシクロアルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基の時である。

【００５８】

R4は、水素原子もしくは置換基を表し、置換基としては、上記のR11に列挙した置換基が挙げられる。

【００５９】

R4により表される置換基の好ましい例としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基である。この場合の置換基として、上記に挙げた置換基が挙げられる。

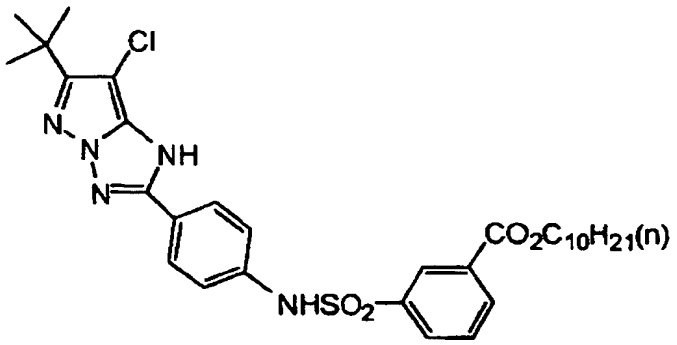
【００６０】

Ｘは、一般式（Ａ）と同じである。

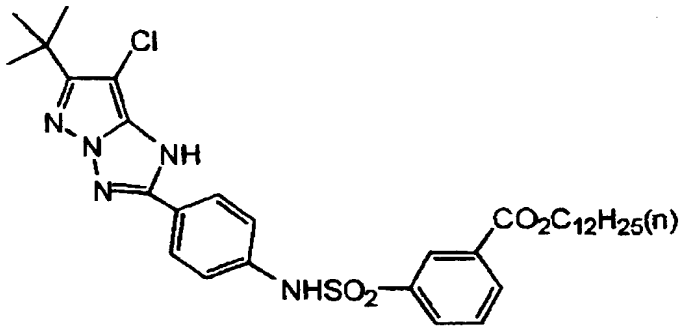
以下に好ましく使用される本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化１４】

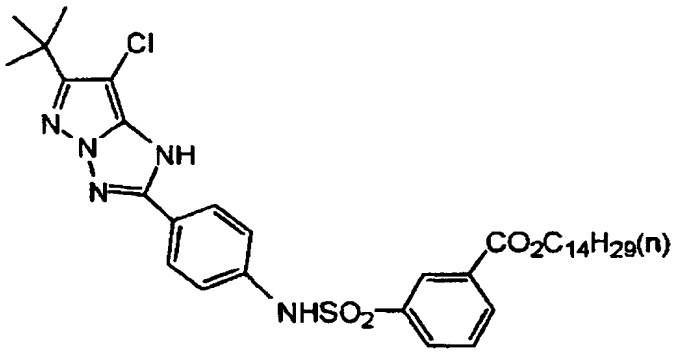
(1)



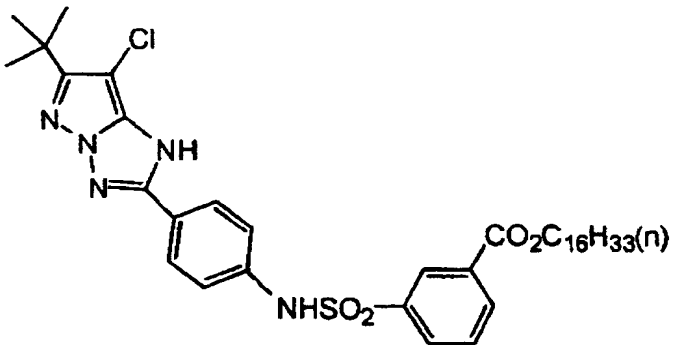
(2)



(3)



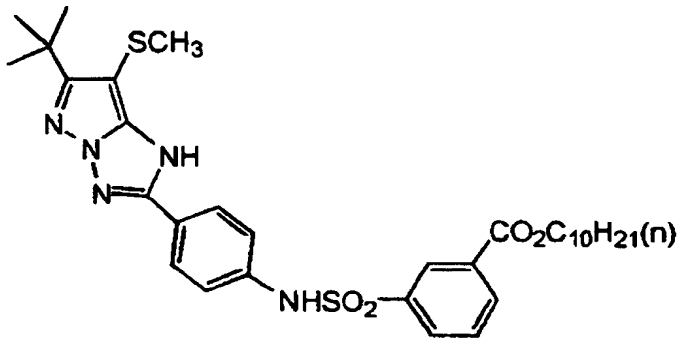
(4)



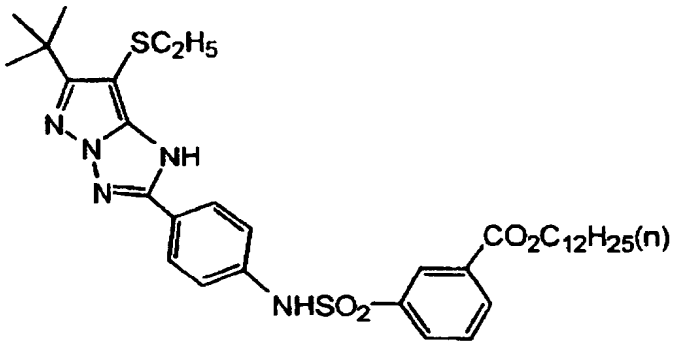
【００６１】

【化１５】

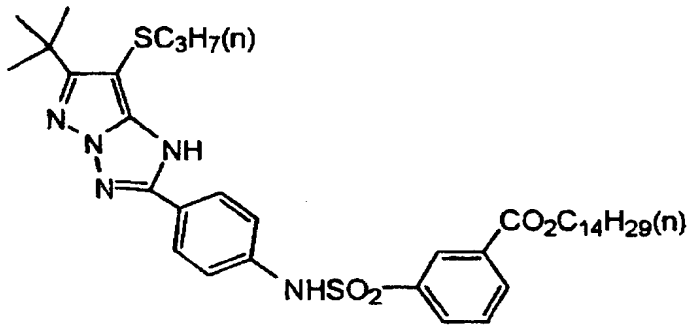
(5)



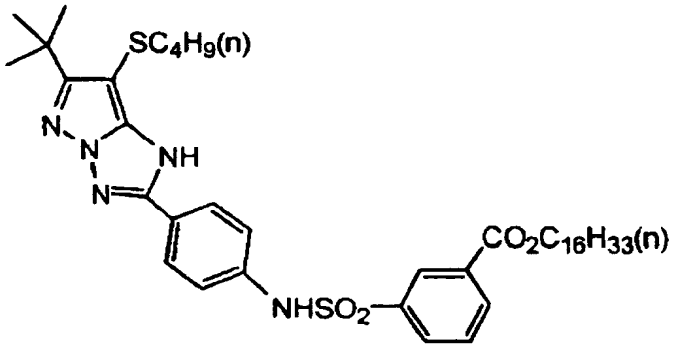
(6)



(7)



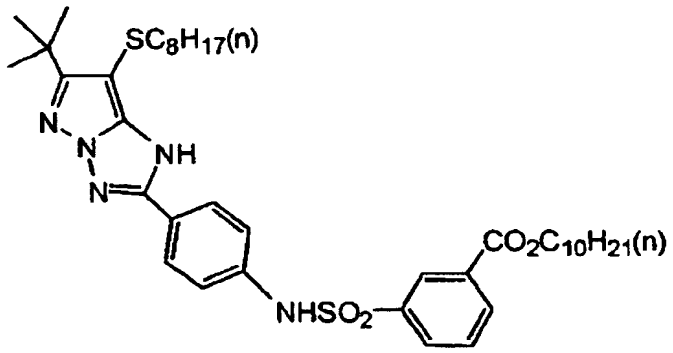
(8)



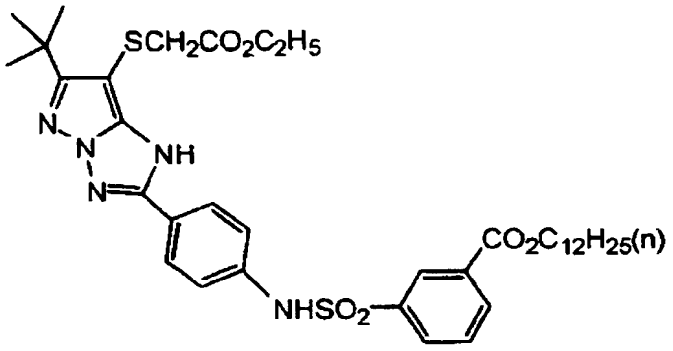
【００６２】

【化１６】

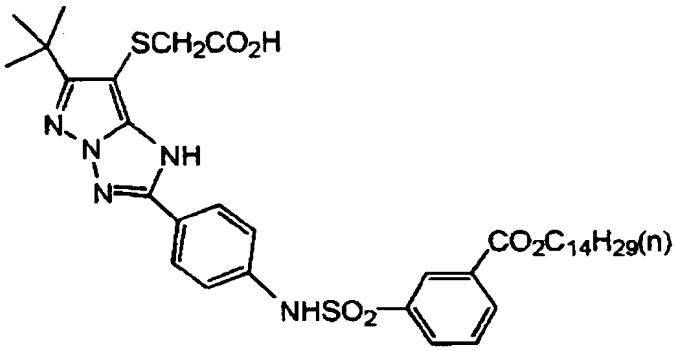
(9)



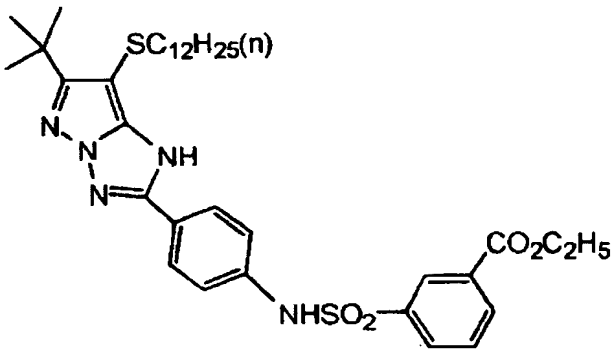
(10)



(11)



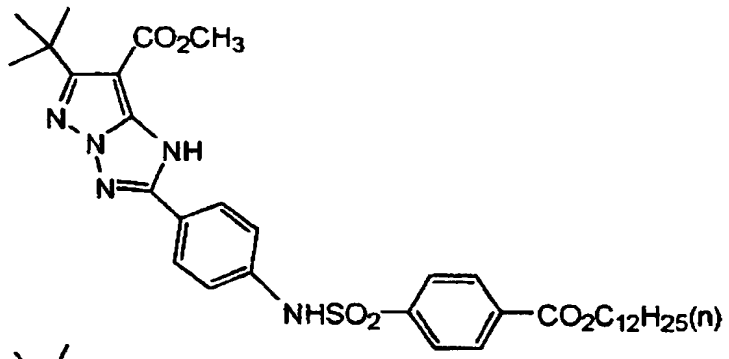
(12)



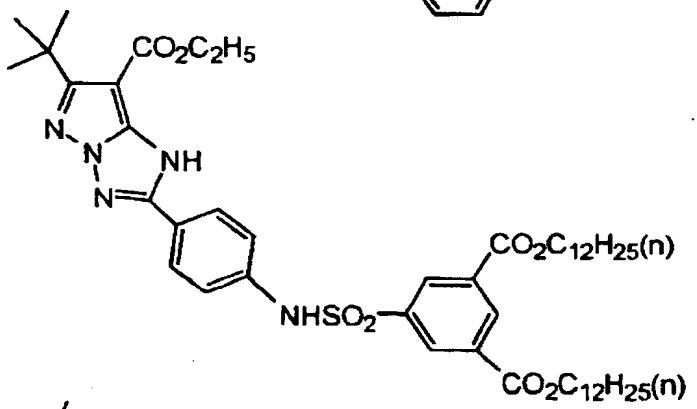
【００６３】

【化１７】

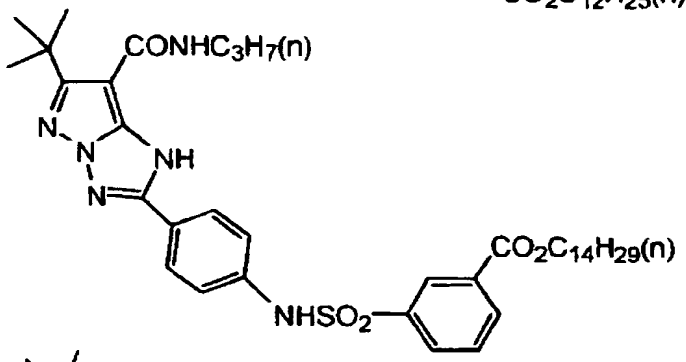
(13)



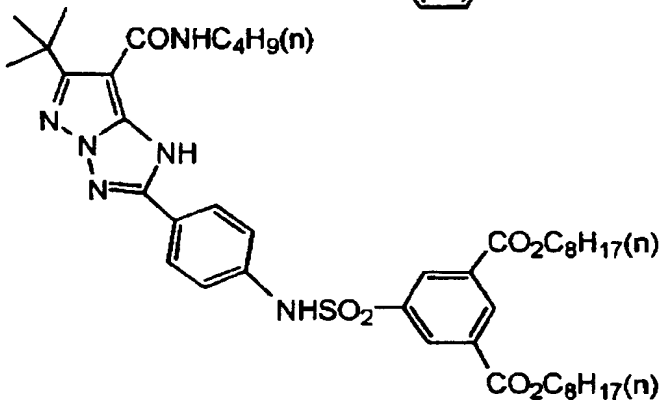
(14)



(15)



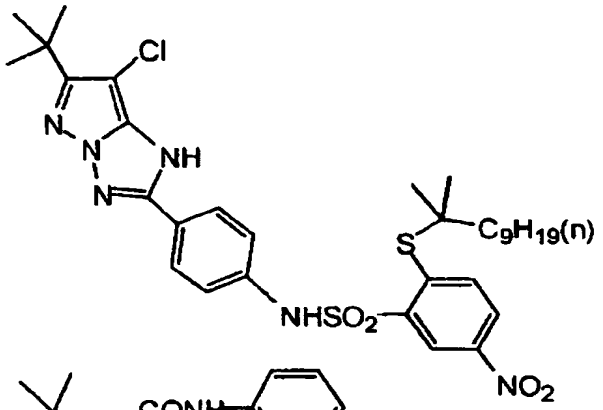
(16)



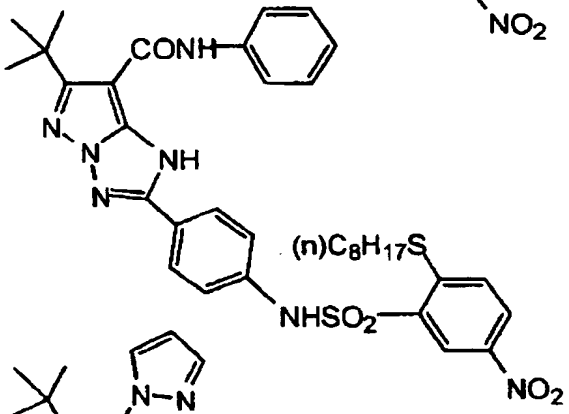
【００６４】

【化１８】

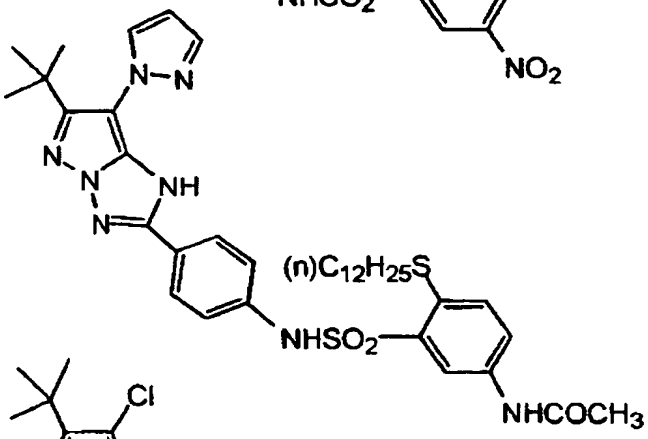
(17)



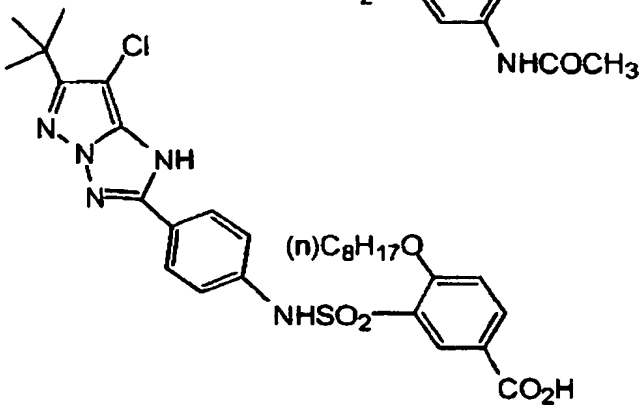
(18)



(19)



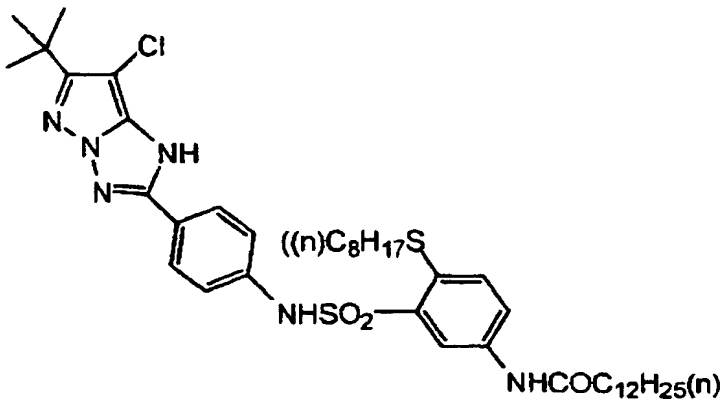
(20)



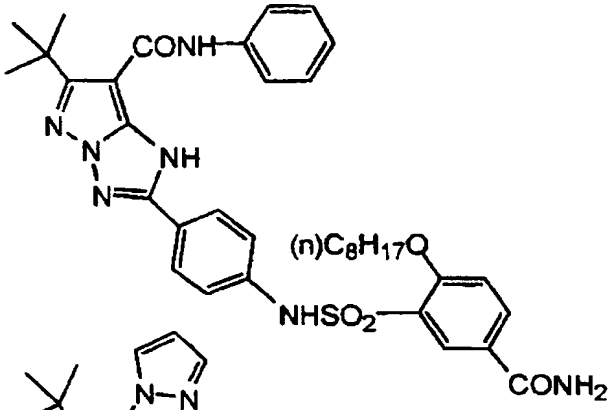
【００６５】

【化１９】

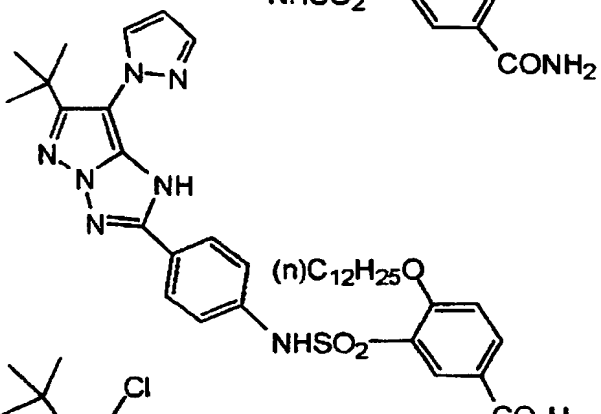
(21)



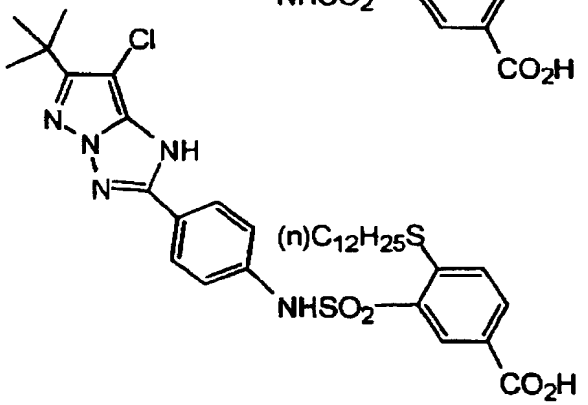
(22)



(23)



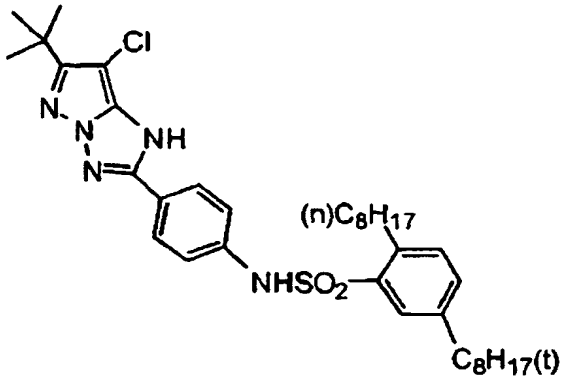
(24)



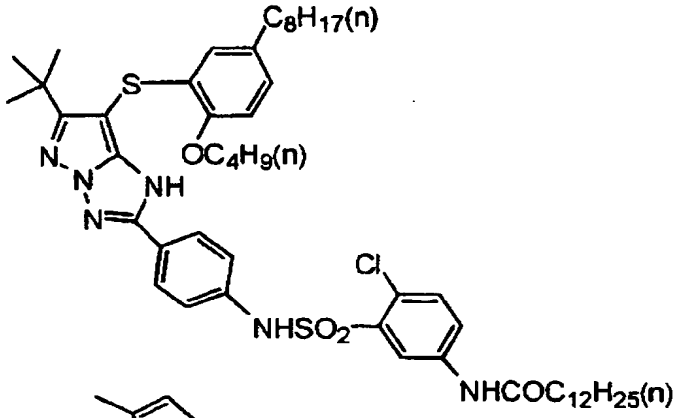
【００６６】

【化２０】

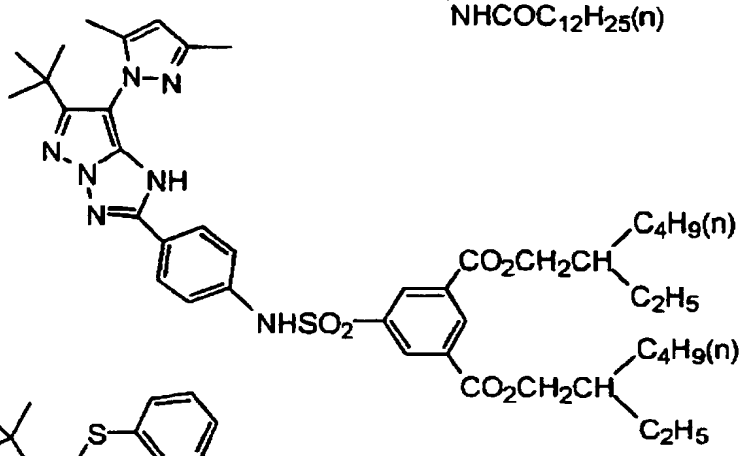
(25)



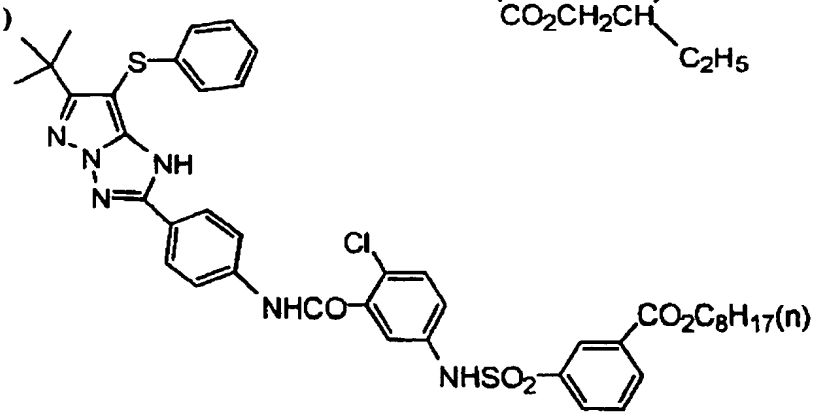
(26)



(27)



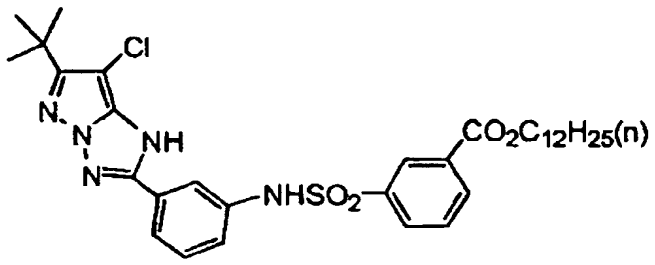
(28)



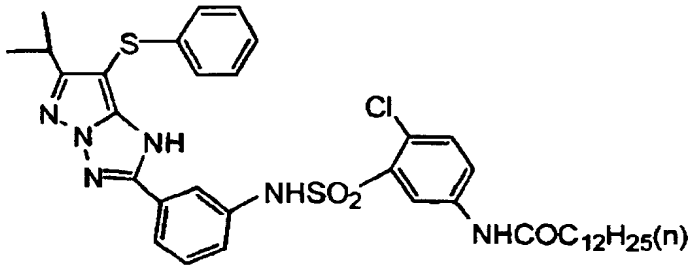
【００６７】

【化２１】

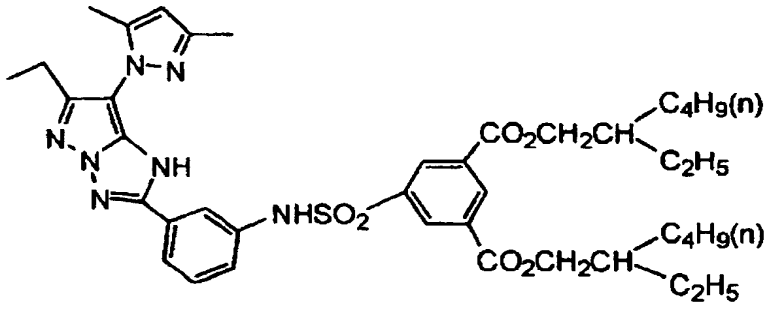
(29)



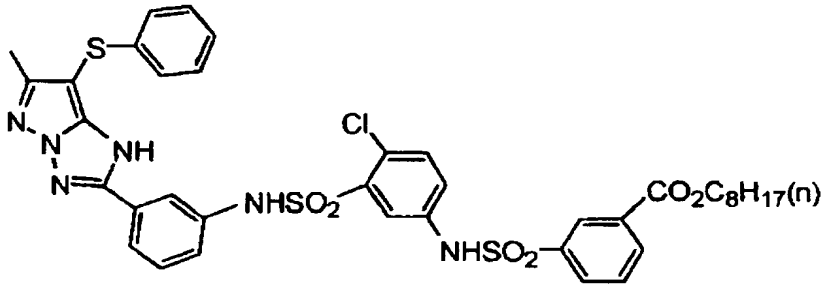
(30)



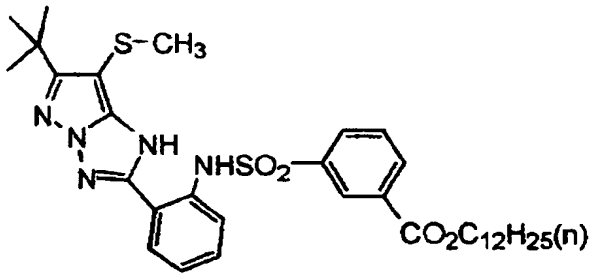
(31)



(32)



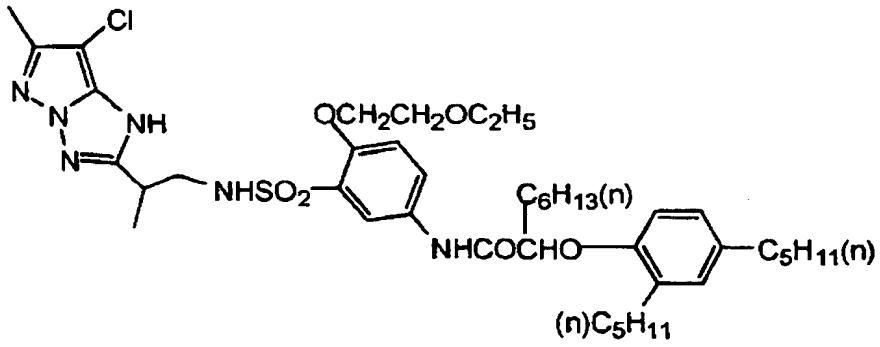
(33)



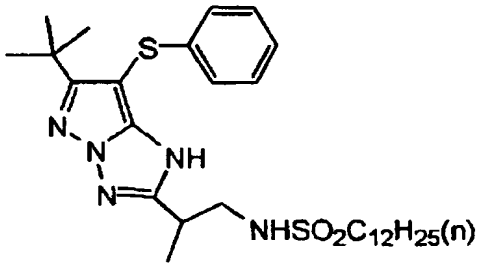
【００６８】

【化２２】

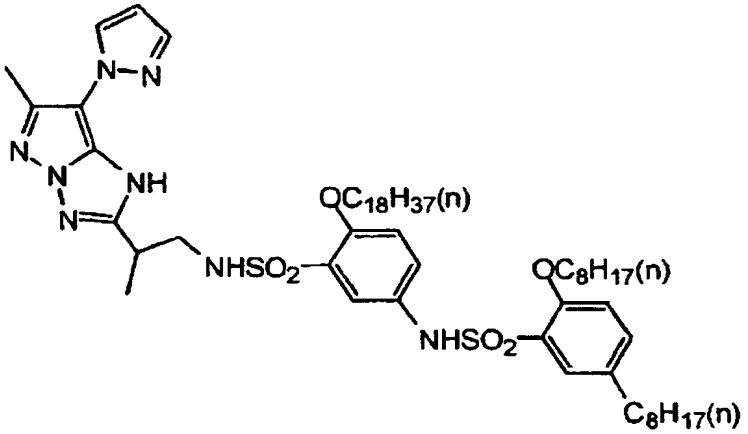
(34)



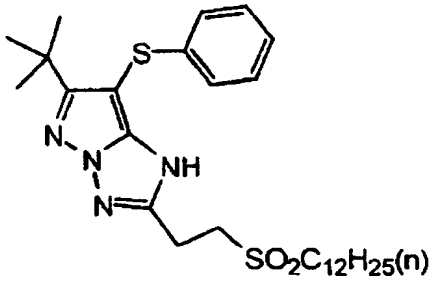
(35)



(36)



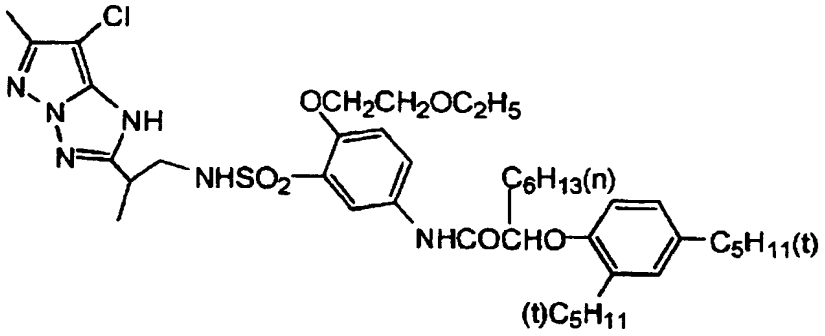
(37)



【００６９】

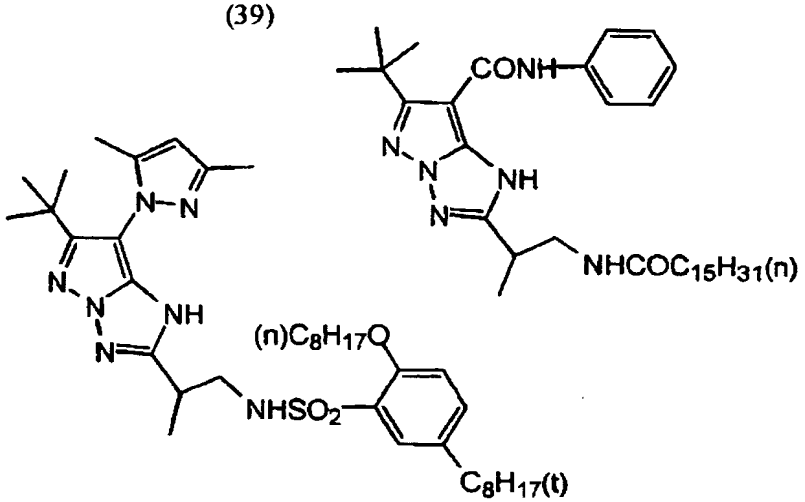
【化２３】

(38)



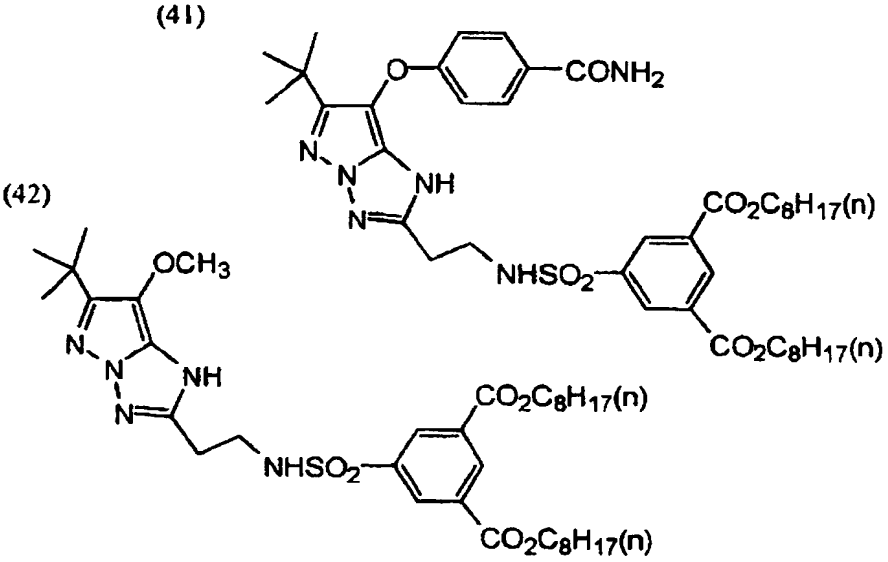
(39)

(40)



(41)

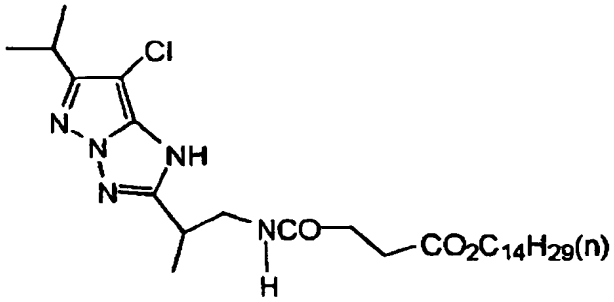
(42)



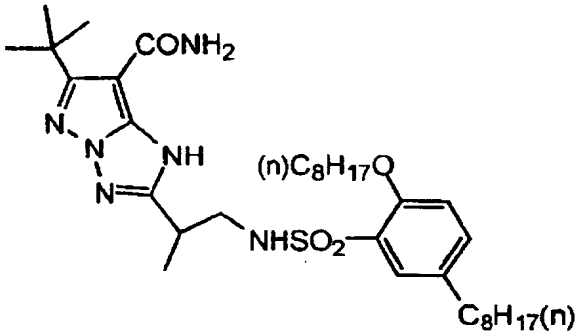
【００７０】

【化２４】

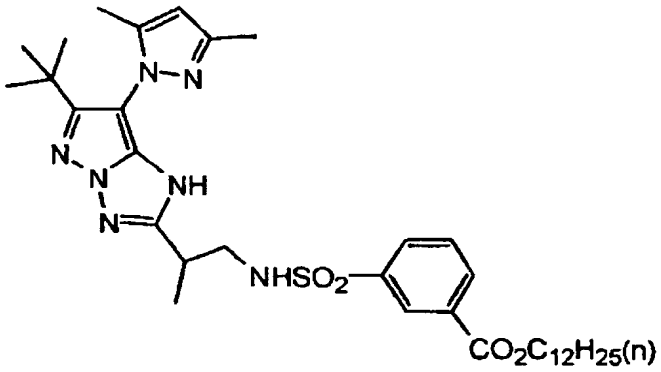
(43)



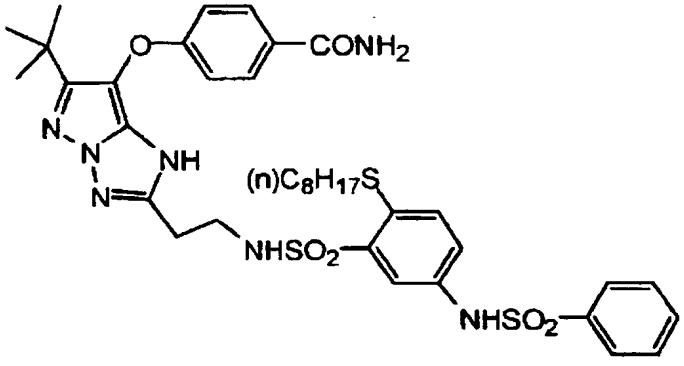
(44)



(45)



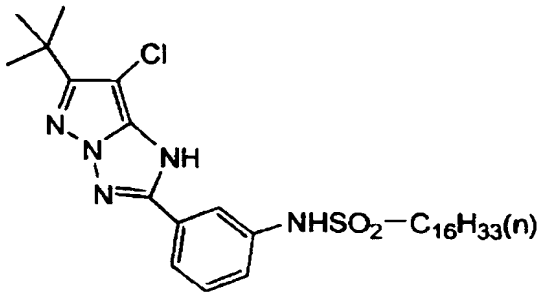
(46)



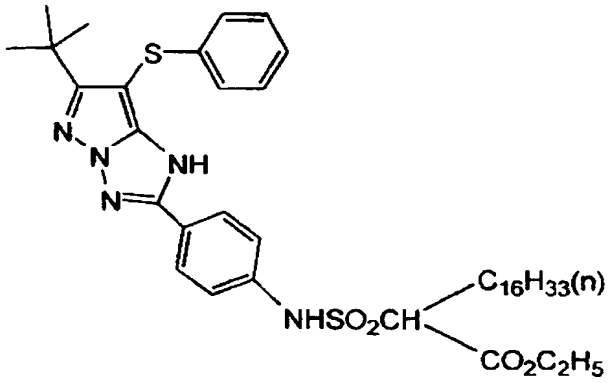
【００７１】

【化２５】

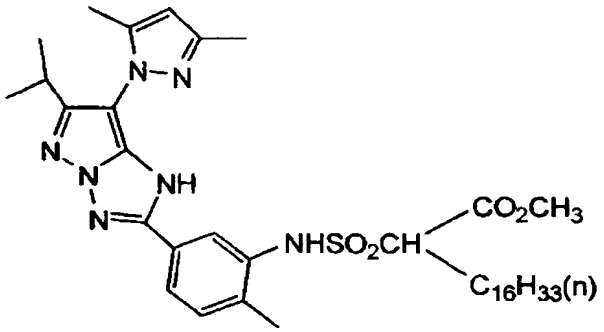
(47)



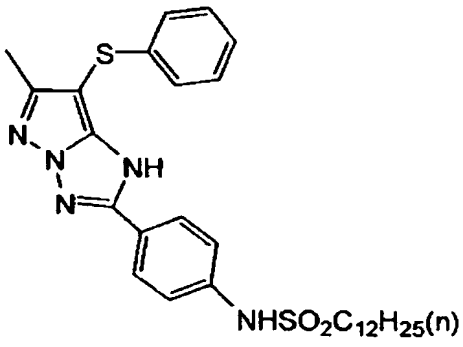
(48)



(49)



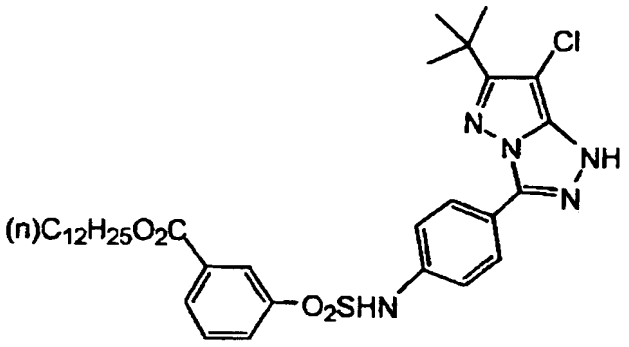
(50)



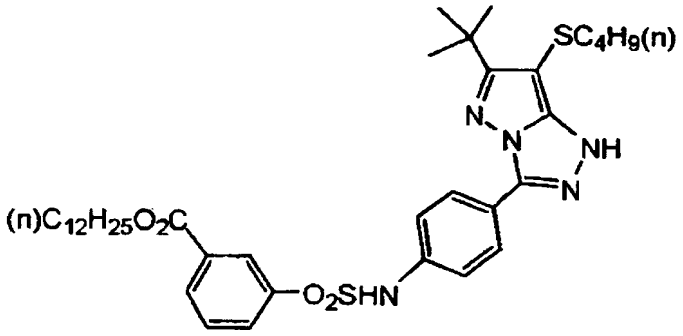
【００７２】

【化２６】

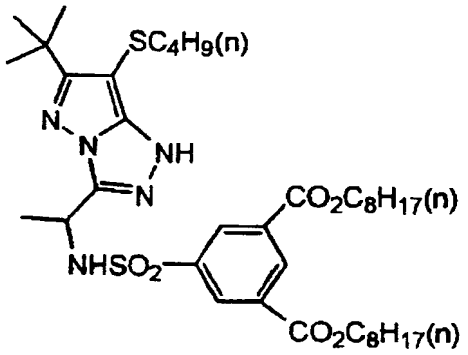
(51)



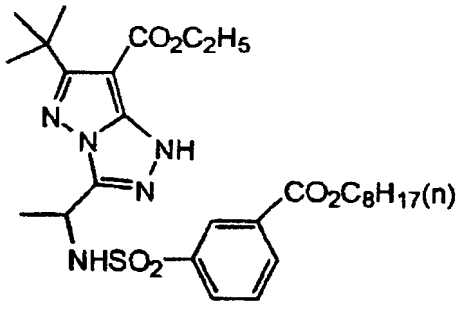
(52)



(53)



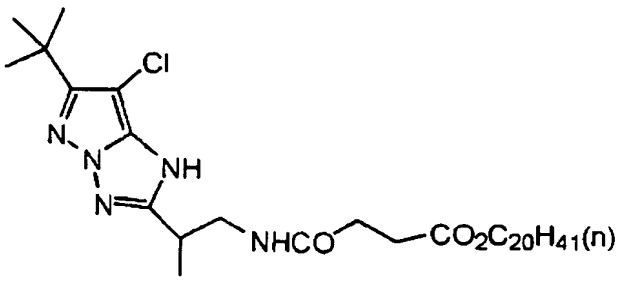
(54)



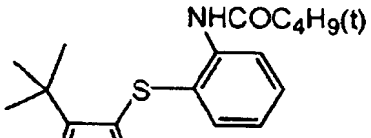
【００７３】

【化２７】

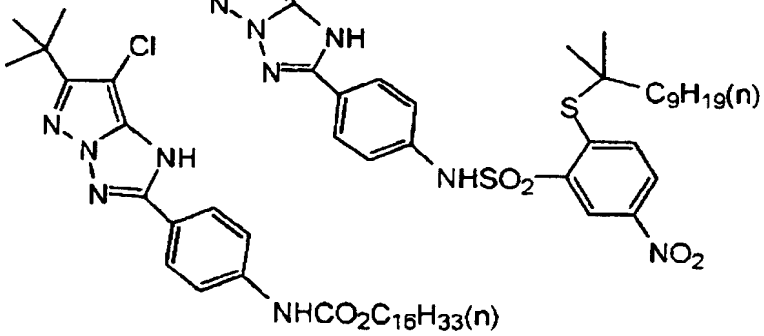
(55)



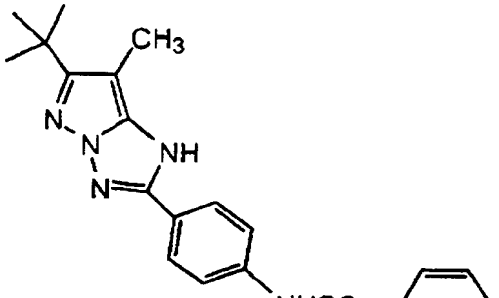
(56)



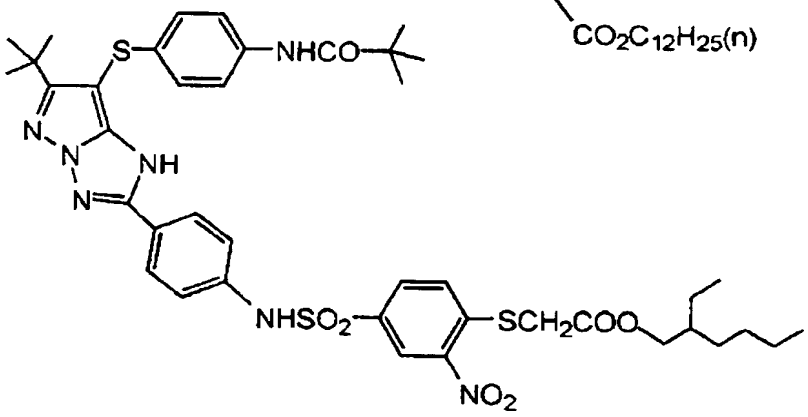
(57)



(58)



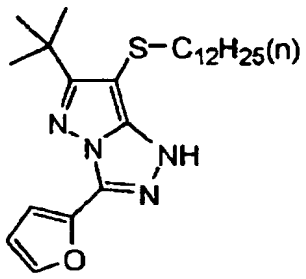
(59)



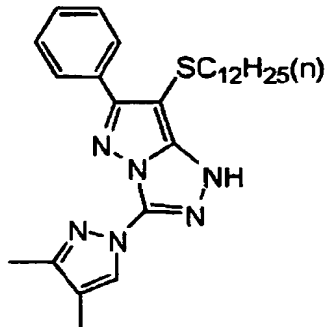
【００７４】

【化２８】

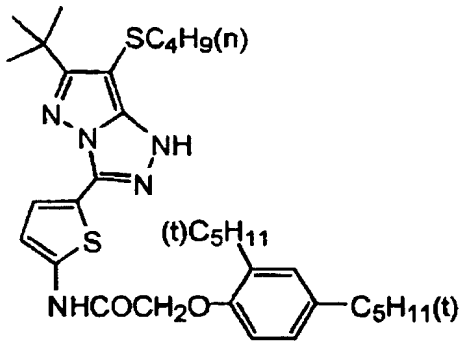
(60)



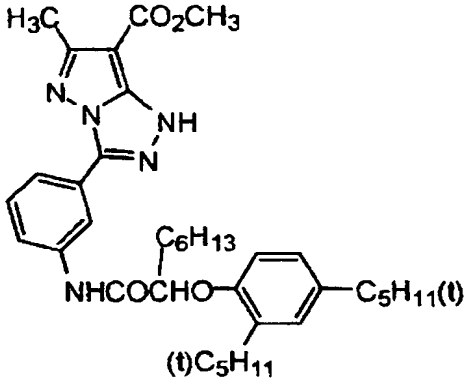
(61)



(62)



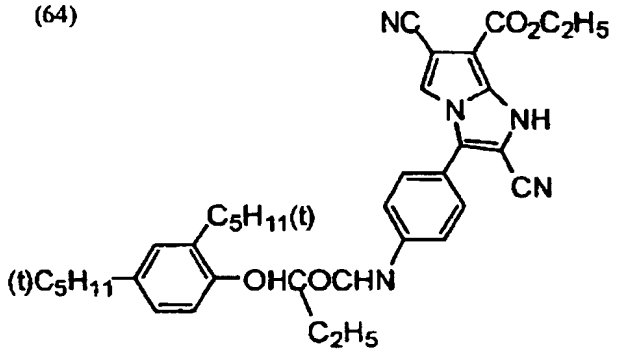
(63)



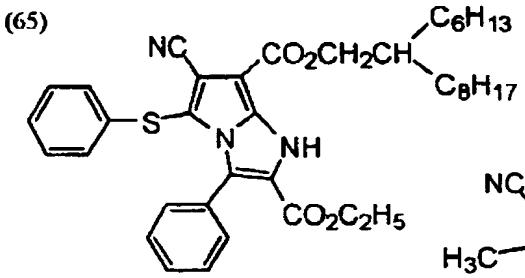
【００７５】

【化２９】

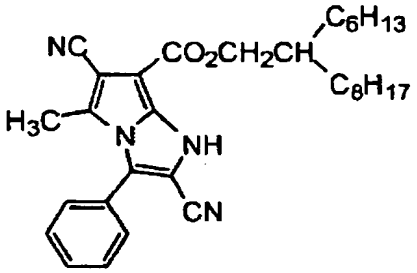
(64)



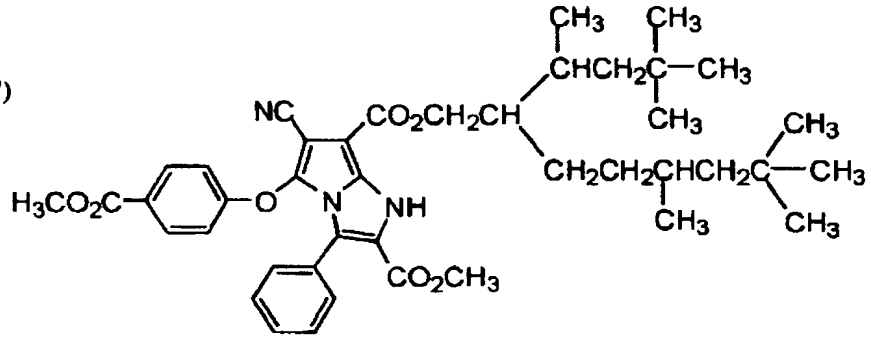
(65)



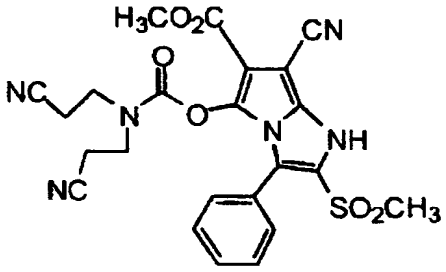
(66)



(67)



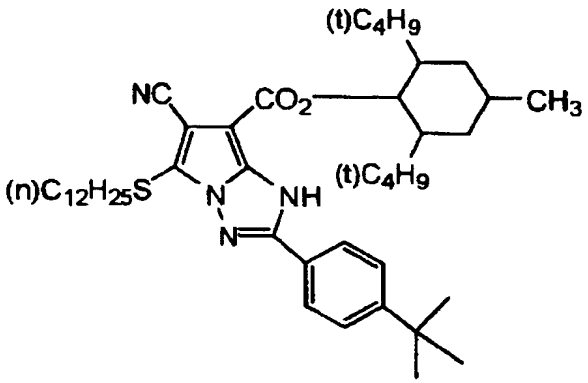
(68)



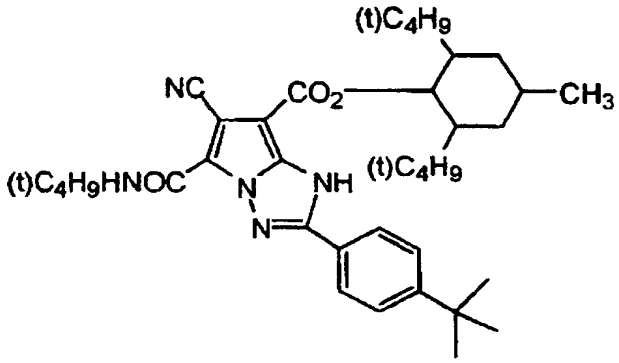
【００７６】

【化３０】

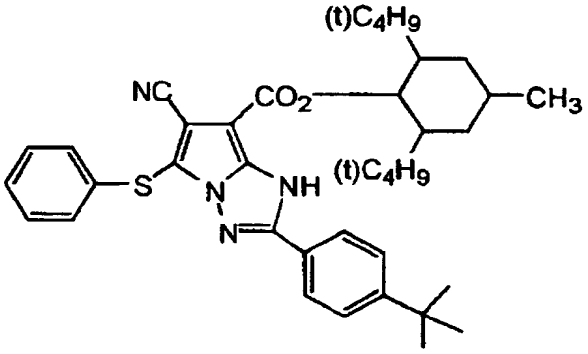
(69)



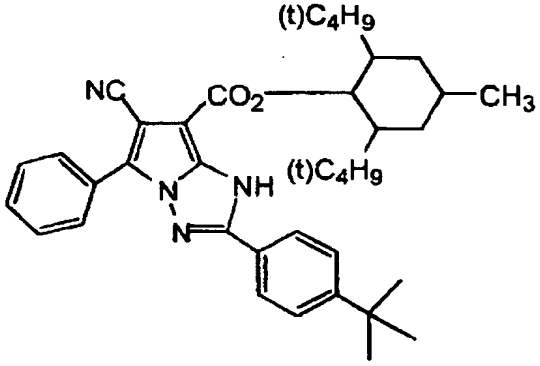
(70)



(71)



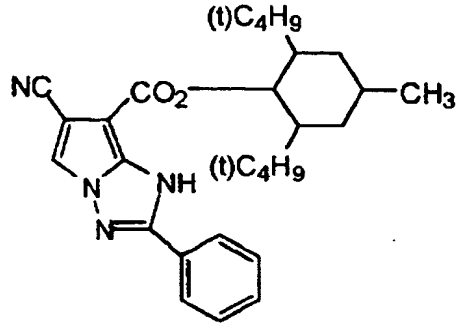
(72)



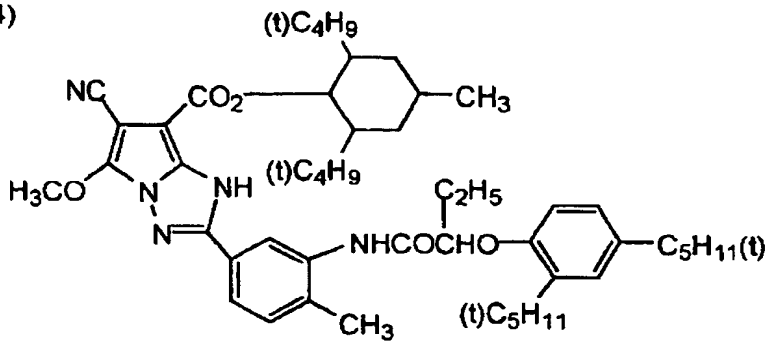
【００７７】

【化３１】

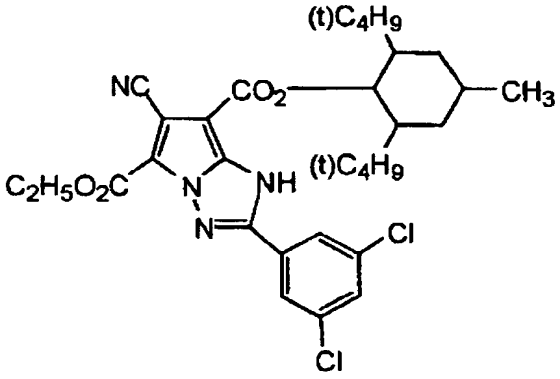
(73)



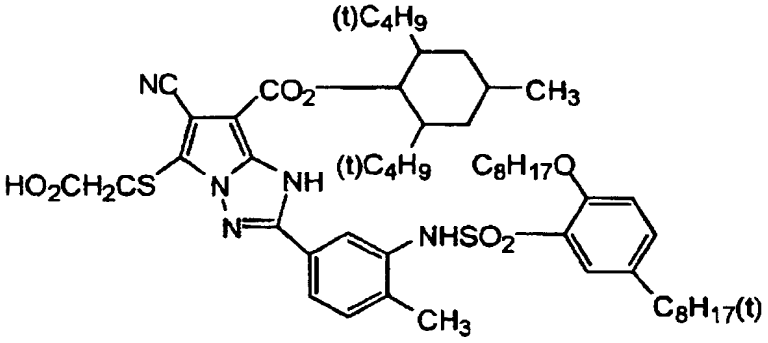
(74)



(75)



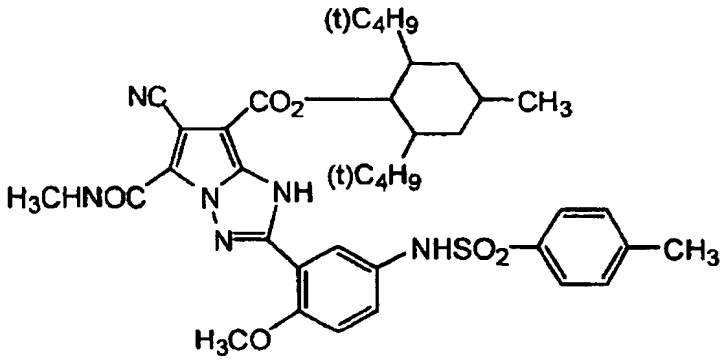
(76)



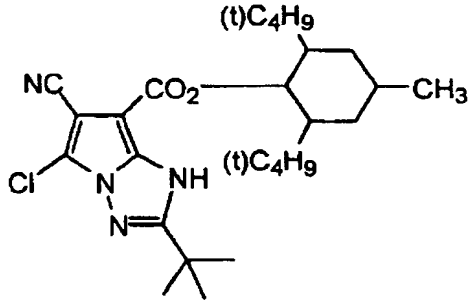
【００７８】

【化３２】

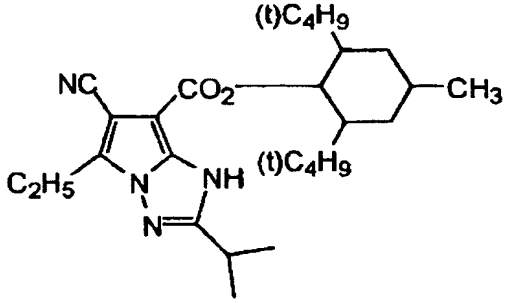
(77)



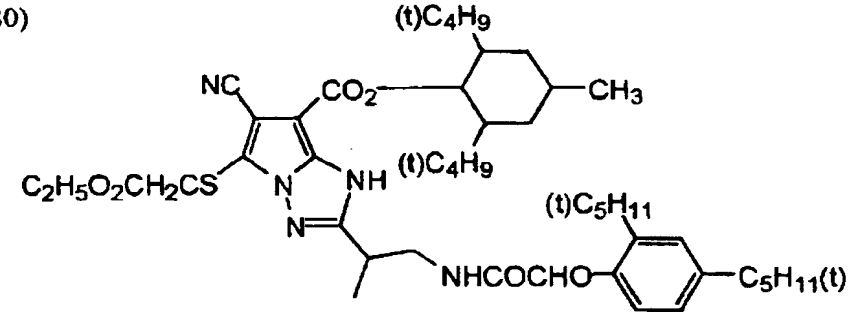
(78)



(79)



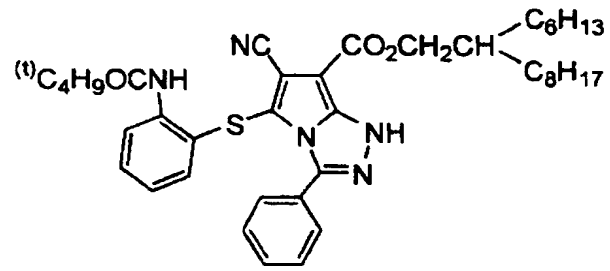
(80)



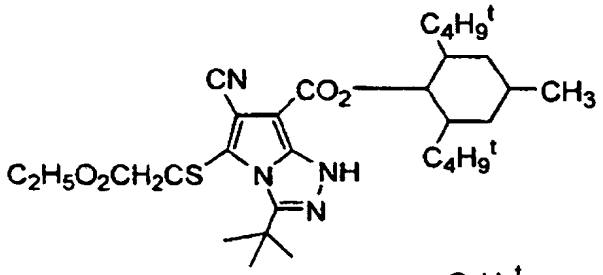
【００７９】

【化３３】

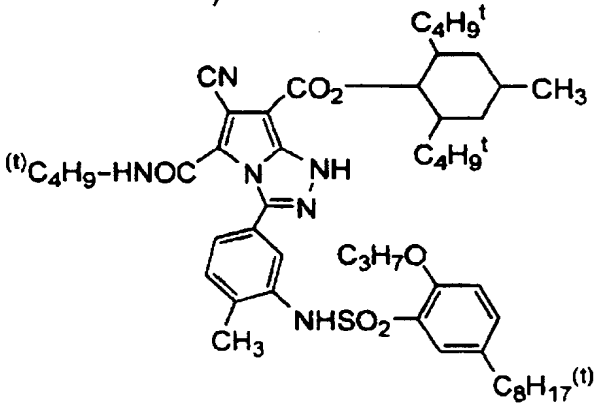
(81)



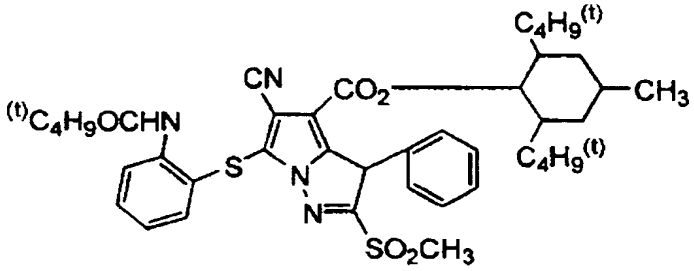
(82)



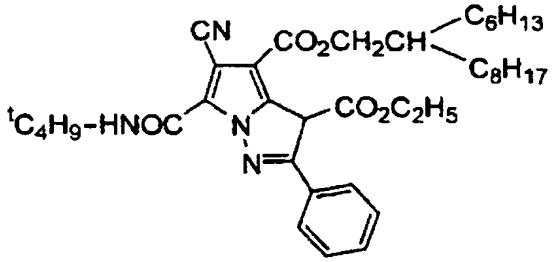
(83)



(84)



(85)



【００８０】

本発明の一般式（Ａ）、一般式（Ｂ）で表される化合物は、例えば、特開昭６１－６５２４５号、特開昭６１－６５２４６号、特開昭６１－１４７２５４号、特開平８－１２２９８４号等の各公報に記載の合成方法にて容易に合成できる。

【００８１】

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、および保護層をそれぞれ少なくとも１層有す

る。各単位感色性層は感度の異なる複数の層から成ることがより好ましい。

【００８２】

感光性乳剤層、保護層の他に、例えば、混色防止層、イエローフィルター層（混色防止層を兼ねる）、ハレーション防止層の各種の非感光性層を設けることが好ましい。

【００８３】

層の配列の順番に特に制限はないが、典型的な例としては、支持体側から最も離れた位置から支持体に向かって順番に、保護層、複数の青感性乳剤層、イエローフィルター層（混色防止層を兼ねる）、複数の緑感性乳剤層、混色防止層、複数の赤感性乳剤層、混色防止層、ハレーション防止層の順に配列されたカラー写真感光材料を挙げることができる。

【００８４】

単位感色性層が、感度の異なる乳剤層から成る場合、これらの層の配列順に特に制限はないが、支持体からより離れた側により感度の高い乳剤層を配置するのが一般的である。

【００８５】

本発明における単位青感性ハロゲン化銀乳剤層は、感度の異なる複数の青感色性層により構成されるユニットを意味している場合は、これら複数の青感性層は互いに隣接して配置されていなくともよい。

【００８６】

また、単位緑感性ハロゲン化銀乳剤層、単位赤感性ハロゲン化銀乳剤層についても、乳剤層の感色性が各々、緑感性、赤感性であることを除いて前記単位青感性ハロゲン化銀乳剤層と同じ意味である。

【００８７】

高感度化の目的で、先述した典型的な配列以外に、感色性の異なる青、緑、赤感性乳剤層の中で各々最も感度の高い層を支持体から最も離れた位置に設置することもできる。すなわち、例えば支持体から最も離れた位置から順番に、保護層、最高感度青感性乳剤層、混色防止層、最高感度緑感性乳剤層、混色防止層、最高感度赤感性乳剤層、混色防止層、複数の青感性乳剤層、イエローフィルター層（混色防止層を兼ねる）、複数の緑感性乳剤層、混色防止層、複数の赤感性乳剤層、混色防止層、ハレーション防止層のごときである。

【００８８】

また、高感度化の目的で、「最高感度青感性乳剤層、（必要により混色防止層）、最高感度緑感性乳剤層、（必要により混色防止層、）最高感度赤感性乳剤層（、必要により混色防止層）」よりなる最高感度ユニット層を支持体より最も離れた乳剤層として配置し、更に支持体に向かって、一層ないし複数の層よりなる青感性乳剤層、混色防止層、一層ないし複数の層よりなる緑感性乳剤層、混色防止層、一層ないし複数の層よりなる赤感性乳剤層、混色防止層、ハレーション防止層の順に配置することもできる。

【００８９】

更に、高感度化の目的で、感光材料に入射された光を効率的に利用するために、光反射層を適宜設置することができる。光反射層に含有される反射物質としては、微小サイズのハロゲン化銀粒子やＴｉO_2に代表される無機結晶が挙げられる。これらの場合、例えば微小ハロゲン化銀粒子を使用する場合、入射光の波長を選択的に反射する目的で、所望の光の波長に応じて粒子の厚みを設定することが好ましい。

【００９０】

本発明のカラー写真感光材料に含有される銀の総含有量は、塗布量として３．０ｇ／m^2～８．５ｇ／m^2であるのが好ましい。

【００９１】

本発明のカラー写真感光材料の特定写真感度は、特に制限はないが、好ましくは６４０以上、より好ましくは８００以上であるが、１０００以上で使用されることが本発明の効果を発現する上で特に好ましい。

【００９２】

本発明のハロゲン化銀粒子について詳細に説明する。

本発明の平板粒子のハロゲン組成は沃化銀を含有するハロゲン化銀であり、沃臭化銀または塩沃臭化銀である。

【００９３】

本発明で平板粒子とは２つの対向する平行な（１１１）主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明の平板粒子は１枚の双晶面あるいは２枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは（１１１）面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの（１１１）面のことをいう。この平板粒子は、粒子を主表面に対して垂直方向から見た時に三角形状、六角形状もしくはその中間の切頭三角形の形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。

【００９４】

平板粒子に含まれないハロゲン化銀粒子には、正常晶粒子、あるいは非平行な２枚以上の双晶面を有する粒子が含まれる。非平行な２枚の双晶面を有する粒子は三角錘状のものや棒状のものが含まれる。これらを総称して非平板粒子とする。

【００９５】

平板粒子の円相当直径ならびに粒子厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の並行な外表面の投影面積と等しい面積を有する円の直径（円相当直径）と粒子厚みを求める。この場合、粒子厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。また、非平板粒子に対しては、粒子の投影面積が最大となる場合の投影面と等しい面積を有する円の直径を円相当直径とする。非平板粒子の粒子厚みは、例えば三角錐型のように底面と平行な面が存在しない場合、底面から頂点までの距離を厚さとする。

【００９６】

非平板粒子は比表面積が小さいため、それらの比率が高いと高感度化の達成が困難となり好ましくない。平板粒子の円相当直径が小さくなると、粒子サイズが小さくなるために高感度化が困難である。また、粒子が厚くなると比表面積が小さくなることから感度／粒状比を高く保つことが困難である。

【００９７】

本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上が、円相当直径が１．０μｍ以上かつ粒子厚みが０．１５μｍ以下の平板粒子によって占められる。本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、好ましくは円相当直径が１．５μｍ以上かつ粒子厚みが０．１５μｍ以下、さらに好ましくは円相当直径が２．０μｍ以上かつ粒子厚みが０．１５μｍ以下の平板粒子によって全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる。また、円相当直径は１０μｍ以下であり、粒子厚みは０．０２μｍ以上であることが好ましい。

【００９８】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、前記の組成と好ましい形状を持つ（１１１）面を主表面とする平板粒子であって、年輪構造が無く厚さ０．１μｍ以下である沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線をフリンジ部に有するシェル部から成るハロゲン化銀平板粒子（以下、「本発明の平板粒子」とよぶ）によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上が占められている感光性ハロゲン化銀乳剤である。

【００９９】

本発明の平板粒子のコア部の沃化銀含有率は１モル％以上４０モル％以下が好ましく、さらに好ましくは１モル％以上２０モル％以下、最も好ましくは１モル％以上１０モル％以下である。

【０１００】

本発明の平板粒子には上記コア部分に年輪構造が観察されないことが特徴である。年輪構造とは平板粒子を通常のＤＪ（ダブルジェット）方法で沃臭化銀成長させると観察される年輪模様のことで、沃化物イオンの存在により導入された双晶転位であると考えられており、粒子表面に不要な電子トラップを提供していると考えられる。年輪構造は粒子の辺に平行な線として観察される。年輪構造は後述の転位線の観察法と同様の方法で観察することができる。

【０１０１】

本発明の平板粒子のような粒子厚みの薄い平板粒子は表面積が大きいため、上記のような双晶転位は大きな非効率となっていた。

【０１０２】

このような年輪構造がない平板粒子は、粒子成長を通常のＤＪ法で行うのではなく微粒子添加成長法により得ることができる。微粒子添加成長法は例えば特開平１０－４３５７０号公報の記載を参考にすることができる。

【０１０３】

本発明の平板粒子は粒子厚みが０．１５μｍ以下であり１０本以上の転位線を含む。このような粒子の感度を高めるためには、コア部分の厚さが薄い方が好ましいことが本発明者等により見出された。コア部分の厚さが薄い方が、同一の粒子厚みの場合、シェル厚さを厚くできる。転位線はシェル部分に存在することが多いため、シェル部分の厚い方が長い転位線が長くなり易い。薄い粒子では転位線の本数を増やすことが難しいが、転位線を長くすることでこの欠点を補っているものと考えられる。本発明の平板粒子のコア部分の厚さは０．１μｍ以下であり、好ましくは０．０９μｍ以下、さらに好ましくは０．０８μｍ以下である。

【０１０４】

平板粒子を主表面に垂直に輪切りにした超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察することで、コア部分とシェル部分を識別することができ、コア部分の厚さを測定することができる。超薄切片は、ハロゲン化銀写真乳剤を支持体上に塗布することにより、平板粒子が支持体に対してほぼ平行に配列した試料を作成し、これをダイヤモンドナイフで約０．０６μｍ厚に切削することにより得られる。

【０１０５】

フリンジ部に転位線を導入した平板粒子の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察すると、主表面に平行な直線状のコントラスト（線）が通常4本観察される。それらは、粒子表面に近い2本の線と、より内側の２本の線に分類される。

【０１０６】

より内側にある２本の線は、双晶面に由来する。平板粒子の殆どは２枚の双晶面を含むため、そられに対応して２本の線が観測される。まれに３枚の双晶面が存在する場合にはそれに対応して３本の線が観測される。そのような場合は超薄切片には５本の線が観測される。

【０１０７】

主表面に近い２本の線は、転位導入の際にフリンジ部分にハロゲン化銀をエピタキシャル成長させる工程に由来するものである。エピタキシャル成長させるハロゲン化銀はコア粒子より沃化銀含有率が高く、主としてフリンジ部に沈積する条件下で成長させられる。しかし、そのような条件下でも主表面部分にも僅かながら高沃化銀含有相が形成される。この高沃化銀相が周囲とのハロゲン組成の差によって、直線状の線として観測される。すなわち、この２本線に基づいて、それより粒子内部側をコア部分、粒子表面側をシェル部分と同定することができる。

【０１０８】

本発明において、平板粒子は転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えばＪ．Ｆ．Ｈａｍｉｌｔｏｎ，Ｐｈｏｔ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ．，１１、５７、（１９６７）やＴ．Ｓｈｉｏｚａｗａ，Ｊ．Ｓｏｃ．Ｐｈｏｔ．Ｓｃｉ．Ｊａｐａｎ，３５、２１３、（１９７２）に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（０．２５μｍの厚さの粒子に対して加速電圧２００ｋＶ以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【０１０９】
本発明のハロゲン化銀粒子は、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上の平板粒子が１０本以上の転位線を有する。２０本以上の転位線を有することが好ましく、３０本以上の転位線を有することがさらに好ましい。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、１粒子当りの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ１０本、２０本、３０本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。１粒子当りの転位線の平均数については１００粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

【０１１０】
転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位線は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離のｘ％の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このｘの値は好ましくは１０以上１００未満であり、より好ましくは３０以上９９未満であり、最も好ましくは５０以上９８未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方向は結晶学的におおよそ（２１１）方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【０１１１】
また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形の平板粒子を例にとると、６つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの１つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に６つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【０１１２】
また平板粒子の平行な２つの主表面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主表面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方向は主表面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ（２１１）方向の場合もあるが（１１０）方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主表面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺（外周）まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこともあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【０１１３】
転位線の位置は以上のように外周上または主表面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、外周上の主表面上に同時に存在していてもよい。

【０１１４】
平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子（コア部）を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。コア部の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは０～２０モル％、より好ましくは０～１５モル％である。

【０１１５】
粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が１０～４０モル％）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所に選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコ

ントロールすることが望ましい。

【０１１６】

基盤粒子の生成条件としてはｐＡｇ（銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時のｐＡｇを８．５以下、より好ましくは８以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。一方基盤粒子の成長時のｐＡｇを８．５以上より好ましくは９以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。

【０１１７】

これらｐＡｇのしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこのｐＡｇのしきい値は高い値の方向にずれる。成長時のｐＡｇとして特に重要なものはその基盤粒子の成長最終時のｐＡｇである。一方、成長時のｐＡｇが上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該ｐＡｇに調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上のＫＩ量を添加することが好ましい。具体的には８．２×１０$^{-5}$モル／ｍ^{2}以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

【０１１８】

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

【０１１９】

例えばＫＩ水溶液の添加と同時に硝酸銀水溶液をダブルジェットで添加する。この時ＫＩ水溶液と硝酸銀水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。ＫＩ水溶液に対する硝酸銀水溶液の添加モル比は０．１以上が好ましく、０．５以上がより好ましい。さらに好ましくは１以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃化物イオンに対して硝酸銀水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃化物イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時のｐＡｇは、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前のｐＡｇは、６．５以上１３以下が好ましい。より好ましくは７．０以上１１以下が好ましい。添加終了時のｐＡｇは６．５以上１０．０以下が最も好ましい。

【０１２０】

以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は３０℃以上８０℃以下が好ましいが、より好ましくは３０℃以上７０℃以下である。

【０１２１】

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常０．０１μｍ以上０．１μｍ以下の粒子サイズであるが、０．０１μｍ以下または０．１μｍ以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀の調製方法に関しては特開平１－１８３４１７号、同２－４４３３５号、同１－１８３６４４号、同１－１８３６４５号、同２－４３５３４号および同２－４３５３５号の各公報の記載を参考にすることができる。これら

微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

【０１２２】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して５モル％以上１００モル％未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは２０モル％以上９５モル％未満、特に５０モル％以上９モル％未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の５０モル％以下であり、より好ましくは２０モル％以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

【０１２３】

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはＸ線回析、ＥＰＭＡ（ＸＭＡという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法）、ＥＳＣＡ（ＸＰＳという名称もある）法（Ｘ線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法）などを組み合わせることにより確認することができる。

【０１２４】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の沃化銀含有率は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して０～３０モル％、より好ましくは０～２０モル％、最も好ましくは０～１０モル％である。

【０１２５】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相を形成する時の温度、ｐＡｇは任意であるが、好ましい温度は３０℃以上、８０℃以下である。最も好ましくは３５℃以上７０℃以下である。好ましいｐＡｇは６．５以上１１．５以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

【０１２６】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平６－１１７８２号公報に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

【０１２７】

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

【０１２８】

ハロゲン化銀粒子を化学増感する際に、粒子間にサイズ等の不均一があると各粒子を最適に増感することが困難であるため、写真感度の低下を生じる。この点から、本発明のハロゲン化銀平板粒子の円相当直径と厚さは単分散であることが好ましい。本発明のハロゲン化銀粒子は全粒子の円相当直径の変動係数が好ましくは４０％以下、さらに好ましくは３０％以下、さらに好ましくは２０％以下であり、全粒子の厚さの変動係数が好ましくは２０％以下である。ここで円相当直径の変動係数とは円相当直径の標準偏差を平均円相当直径で割って１００倍した値である。厚さの変動係数とは厚さの標準偏差を平均厚さで割って１００倍した値である。

【０１２９】

平板粒子の双晶面間隔は０．０１４μｍ以下であることが好ましく、０．０１２μｍ以下であることがさらに好ましい。また、フリンジ転位型粒子を形成する際には平板粒子の側面部分の均一性が粒子間のフリンジ転位の均一性に影響するため重要である。この点か

ら、双晶面間隔は平板粒子の双晶面間隔の変動係数は４０％以下であることが好ましく、３０％以下であることがさらに好ましい。ここで、フリンジ転位型粒子とは、平板粒子を主表面側から見たときに、そのフリンジ(縁)部分に転位線を有する粒子である。

【０１３０】

（１１１）面を主表面とする平板粒子は通常、六角形または三角形またはその中間の切頭三角形の形状をしており、３回対称性を有する。それら６つの辺のうち、長い３つの辺と短い３つの辺の長さの比を長辺／短辺比とする。ここで、切頭三角形とは、三角形の各頂点を切断した形状である。フリンジ転位型粒子を形成する際に三角形に近い形状の粒子では六角形に近い形状の粒子と比較してフリンジ部の転位線の密度が低くなることが観察された。平板粒子の長辺／短辺比を１に近づけることが好ましい。平板粒子の長辺／短辺比の平均値は１．６以下であることが好ましく、１．３以下であることがさらに好ましい。

【０１３１】

本発明で用いる平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、左記の工程で生じたサイズ分布の広がりを後の工程で狭めることは困難であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭６３－９２９４２号公報には、単分散性を良くするために核形成時の反応溶液の温度は２０～４５℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平２－２２２９４０号公報には、核形成時の好ましい温度は、６０℃以下であると述べられている。

【０１３２】

粒子厚みが薄く、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平１０－１４８８９７号公報及び特開平１１－１４３００２号公報に記載されている化学修飾ゼラチン（ゼラチン中の－NH_2基を化学修飾した際に、新たに－ＣＯＯＨ基が少なくとも２個導入されたゼラチン）を用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのがよい。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して６０％以上、好ましくは８０％以上、特に好ましくは９０％以上がよい。

【０１３３】

本発明に使用する平板粒子の組成に特に制限はないが、沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子が好ましい。

【０１３４】

塩化銀含有率は、好ましくは塩化銀含有率８モル％以下、より好ましくは３モル％以下もしくは、０モル％である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が３０％以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は２０モル％以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子の円相当直径の変動係数を小さくすることが容易になる。

【０１３５】

特に乳剤中の平板粒子サイズの変動係数は２０％以下が好ましく、沃化銀含有率は１０モル％以下が好ましい。

【０１３６】

平板粒子は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は２重構造、３重構造、４重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【０１３７】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は２０％以下で

あることが好ましい。より好ましくは１５％以下であり、特に好ましくは１０％以下である。ハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数が２０％より大きい場合は、それを用いた感光材料の写真性能は、硬調ではなく、また、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【０１３８】

本発明で用いる粒子間沃化銀含有率分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体は、公知のいずれの方法、例えば特開平１－１８３４１７号公報等に示されているような微粒子を添加する方法、特開平２－６８５３８号公報に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【０１３９】

個々の粒子の沃化銀含有率はＸ線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間沃化銀含有率分布の変動係数とは少なくとも１００個、より好ましくは２００個、特に好ましくは３００個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

（標準偏差／平均沃化銀含有率）×１００＝変動係数

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第１４７，８６８号明細書に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率Ｙｉ（モル％）と各粒子の球相当直径Ｘｉ（μｍ）の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明の粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、Ｘ線回折、ＥＰＭＡ（ＸＭＡという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法）、ＥＳＣＡ（ＸＰＳという名称もある）法（Ｘ線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法）を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より５ｎｍ程度の深さの領域を言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常ＥＳＣＡ法により測定することができる。

【０１４０】

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

【０１４１】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるｐＡｇ１～７の低ｐＡｇの雰囲気で成長または、熟成させる方法、高ｐＨ熟成と呼ばれるｐＨ８～１１の高ｐＨの雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また２つ以上の方法を併用することもできる。

【０１４２】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【０１４３】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また２種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀１モル当り10^{-7}～10^{-3}モルの範囲が適当である。

【０１４４】

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液

を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【０１４５】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$、$2NaCO_3 \cdot 3H_2O_2$、$Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$、$2Na_2SO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$）、ペルオキシ酸塩（例えば$K_2S_2O_8$、$K_2C_2O_6$、$K_2P_2O_8$）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、$K_2[Ti(O_2)C_2O_4] \cdot 3H_2O$、$4K_2SO_4 \cdot Ti(O_2)OH \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$、$Na_3[VO(O_2)(C_2H_4)_2 \cdot 6H_2O]$、過マンガン酸塩（例えば、$KMnO_4$）、クロム酸塩（例えば、$K_2Cr_2O_7$）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルフォン酸塩などがある。

【０１４６】

また、有機の酸化剤としては、ｐ－キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、Ｎ－ブロムサクシイミド、クロラミンＴ、クロラミンＢ）が例として挙げられる。

【０１４７】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルフォン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

【０１４８】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いた後還元増感を施こす方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【０１４９】

本発明のハロゲン化銀乳剤の粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、に金属錯体を添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の５０％以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で１／２以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

【０１５０】

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を行うことにより含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

【０１５１】

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度はpH＝１以上１０以下が好ましく、さらに好ましくはpHが３以上７以下である。

【０１５２】

本発明のハロゲン化銀乳剤はセレン増感することが好ましい。

【０１５３】

本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレ

ン化合物は、これを添加して高温、好ましくは４０℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭４４－１５７４８号、特公昭４３－１３４８９号、特開平４－２５８３２号、特開平４－１０９２４０号などの公報に記載の化合物を用いることが好ましい。非不安定型セレン増感剤とは求核剤なしで、非不安定型セレン増感剤のみの添加を行った際に生成するセレン化銀量が、添加した非不安定セレン増感剤の３０％以下であるものをいい、特公昭４６－４５５３号、特公昭５２－３４４９２号、特公昭５２－３４４９１号公報等に記載の化合物が挙げられる。非不安定セレン増感剤を用いる場合には、求核剤を併用することが望ましい、求核剤としては特開平９－１５７７６号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【０１５４】

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

【０１５５】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第３，２７１，１５７号、同第３，５３１，２８９号、同第３，５７４，６２８号、特開昭５４－１０１９号、同５４－１５８９１７号公報に記載された（ａ）有機チオエーテル類、例えば特開昭５３－８２４０８号、同５５－７７７３７号、同５５－２９８２号公報に記載された（ｂ）チオ尿素誘導体、特開昭５３－１４４３１９号公報に記載された（ｃ）酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭５４－１００７１７号公報に記載された（ｄ）イミダゾール類、（ｅ）亜硫酸塩、（ｆ）チオシアネートが挙げられる。

【０１５６】

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばの場合、好ましい量はハロゲン化銀１モル当り１×１０$^{-4}$モル以上であり、且つ１×１０$^{-2}$モル以下である。

【０１５７】

上記の金増感の金増感剤としては、金の酸化数が＋１価でも＋３価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀１モル当たり１×１０$^{-7}$モル以上であり、且つ、５×１０$^{-5}$モル以下が好ましい。

【０１５８】

本発明の乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

【０１５９】

硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは４０℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【０１６０】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、ｐ－トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第１，５７４，９４４号、同第２，４１０，６８９号、同第２，２７８，９４７号、同第２，７２８，６６８号、同第３，５０１，３１３号、同第３，６５６，９５５号、独国特許第１，４２２，８６９号、特公昭５６－２４９３７号、特開昭５５－４５０１６号の各公報および明細書に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、ｐＨ、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀１モル当り１×１０$^{-7}$モル以上、５×１０$^{-5}$モル以下が好ましい。

【０１６１】
本発明の写真乳剤は、好ましくはメチン色素類その他によって分光増感されることにより本発明の効果を発揮する。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【０１６２】
メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン－５－オン核、チオヒダントイン核、２－チオオキサゾリジン－２，４－ジオン核、チアゾリジン－２，４－ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような５～６員異節環核を有することができる。

【０１６３】
これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第２，６８８，５４５号、同２，９７７，２２９号、同３，３９７，０６０号、同３，５２２，０５２3号、同３，５２７，６４１号、同３，６１７，２９３号、同３，６２８，９６４号、同３，６６６，４８０号、同３，６７２，８９８号、同３，６７９，４２８号、同３，７０３，３７７号、同３，７６９，３０１号、同３，８１４，６０９号、同３，８３７，８６２号、同４，０２６，７０７号、英国特許第１，３４４，２８１号、同１，５０７，８０３号の各明細書、特公昭４３－４９３６号、同５３－１２３７５号、特開昭５２－１１０６１８号、同５２－１０９９２５号の各公報に記載されている。

【０１６４】
増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【０１６５】
増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第３，６２８，９６９号、および同第４，２２５，６６６号の各明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行うことも、特開昭５８－１１３９２８号公報に記載されているように化学増感に先立って行うこともでき、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第４，２２５，６６６号明細書に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第４，１８３，７５６号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【０１６６】
増感色素は、ハロゲン化銀１モル当り、4×10^{-6}～8×10^{-3}モルで用いることができる。ハロゲン化銀乳剤に含有される平均粒子サイズが球相当直径０．２～１．２μｍの場合は、ハロゲン化銀１モル当たり約5×10^{-5}～2×10^{-3}モルがより有効である。

【０１６７】
本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀粒子を添加し、溶解

させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでもよいが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀粒子の沃化銀含有率は、基盤粒子の表面沃化銀含有率より低濃度の沃化銀含有率の沃臭化銀粒子であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀粒子のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下である。沃臭化銀粒子の添加量は、用いる基盤粒子により変化するが、基本的には銀１モルに対して、０．００５～５モル％が好ましく、より好ましくは０．１～１モル％である。

【０１６８】

色再現性を改良するために、米国特許第４，６６３，２７１号、同４，７０５，７４４号、同４，７０７，４３６号の各明細書、特開昭６２－１６０４４８号、同６３－８９８５０号の各公報に記載の、BL,GL,RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【０１６９】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は保護層を有する。保護層とは支持体から最も遠い感光層より表面側に塗設される層を指す。特開平５－３４８５７号公報には、保護層の膜厚を小さくすることにより鮮鋭度が改良できること、さらに平板粒子は光散乱度が少ないため好ましく用いられることが記されている。

【０１７０】

しかし、厚さが薄く０．１５μm以下である平板状粒子を用いた場合には粒子による光散乱度はむしろ大きくなることが検討の結果分かった。そのような場合、鮮鋭度の点から両者の併用は好ましくないと考えられるが、本発明の平板粒子を用いた場合には、厚みの薄い保護層と組み合わせることにより、高感度であり、かつ鮮鋭度の低下を抑えられることが分かった。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料では、保護層の厚みは３μｍ以下であることが好ましく、２μｍ～０．５μｍであることがより好ましい。保護層が二層以上から成る場合、それらの総和を保護層の厚さとする。

【０１７１】

保護層を含む膜の厚さの測定は、以下の方法によって行う。まず温度２５℃相対湿度５５％下で２日間調湿された条件下で市販の接触式膜厚測定計（Ａｎｒｉｔｓｕ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｃｏ．Ｌｔｄ．Ｋ－４０２　ＢＳＴＡＮＤ）で測定し、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の総膜厚は、試料から支持体上の塗設層を除去した前後の厚みの差により求められる。多層ハロゲン化銀カラー感光材料の各層の膜厚の測定は、走査型電子顕微鏡を用いて断面を拡大撮影することにより可能である。走査型電子顕微鏡の測定では試料を通常真空下に置いて測定しなければならず、調湿乾燥された試料の状態を維持することができないため、試料中の水分、比較的沸点の低い物質の損失があり、正しい膜厚の測定とならないことがある。このため凍結乾燥法等の試料作製法が試みられているが充分ではない。走査型電子顕微鏡の断面撮影による測定は、接触型膜厚計による総膜厚の値をもとに、乾燥試料の各層の厚みを算出するための測定手段として利用される。

【０１７２】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル％であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル％含有するものである。非感光性微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が０．０１～０．５μｍが好ましく、０．０２～０．２μｍがより好ましい。

【０１７３】

非感光性微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。非感光性微粒子ハロゲン化銀の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感

も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【０１７４】

本発明は、白黒印画紙、白黒ネガフイルム、レントゲンフイルム、一般用もしくは映画用のカラーネガフイルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フイルム、カラーペーパー、カラーポジフイルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平２－３２６１５号、実公平３－３９７８４号公報に記載されているレンズ付きフイルムユニット用に好適である。

【０１７５】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のＲＤ No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【０１７６】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μｍ～20μｍの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500％が好ましい。

【０１７７】

本発明の感光材料は、前述のＲＤ.No.17643の28～29頁、同No.18716の651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【０１７８】

次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。

本発明に使用される発色現像液には、特開平４－１２１７３９号公報の第９頁右上欄１行～第11頁左下欄４行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン、２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（３－ヒドロキシプロピル）アミノ〕アニリン、２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（４－ヒドロキシブチル）アミノ〕アニリンが好ましい。

【０１７９】

これらの発色現像主薬は発色現像液１リットル（以下、「Ｌ」とも表記する。）あたり0.01～0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特には0.015～0.06モル、更には0.02～0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1～３倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3～2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【０１８０】

発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはＮ，Ｎ－ジ（スルホエチル）ヒドロキルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキルアミン、Ｎ，Ｎ－ジ（カルボキシエチル）ヒドロキルアミンが好ましい。上記の中でも、特にＮ，Ｎ－ジ（スルホエチル）ヒドロキルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、１種または２種以上使用することが好ましい。

【０１８１】

保恒剤は１Ｌあたり0.02～0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発

色現像主薬の場合と同様に、母液（処理タンク液）の1.1～３倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【０１８２】

発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は１Lあたり0.01～0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特には0.02～0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1～３倍の濃度で使用することが好ましい。

【０１８３】

また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特には10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【０１８４】

発色現像液の補充量は、感光材料１m^2あたり80～1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600mL、更には80～400mLが好ましい。

【０１８５】

発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、１Lあたり0.01～0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、１Lあたり0.015～0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、下記の式のＣが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

【０１８６】

$$C = A - W / V$$

Ｃ：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル／L）

Ａ：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル／L）

Ｗ：１m^2の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

Ｖ：１m^2の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（L）。

【０１８７】

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、１－フェニル－３－ピラゾリドンや１－フェニル－２－メチル－２－ヒドロキシメチル－３－ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や３，６－ジチア－１，８－オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【０１８８】

次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第６号（1991年４月１日）第１頁５行～第10頁５行、及び第15頁８行～第24頁２行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

【０１８９】

本発明に使用できる写真用添加剤はリサーチ　ディスクロージャー（ＲＤ）に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	ＲＤ17643号	ＲＤ18716号	ＲＤ307105号
１．化学増感剤	２３頁	648 頁右欄	866頁
２．感度上昇剤		648 頁右欄	
３．分光増感剤、強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～649 頁右欄	866 ～868 頁
４．増　白　剤	２４頁	647 頁右欄	868頁

5．光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤	25 ～26頁	649 頁右欄～650 頁左欄	873頁
6．バインダー	２６頁	651 頁左欄	873 ～874 頁
7．可塑剤、潤滑剤	２７頁	650 頁右欄	876頁
8．塗布助剤、表面活性剤	26 ～27頁	650 頁右欄	875 ～876 頁
9．スタチック防止剤	２７頁	650 頁右欄	876 ～877 頁
10．マット剤			878 ～879 頁

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、ＤＩＲカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許出願公開第０５６５０９６Ａ１号（１９９３年１０月１３日公開）明細書及びこれに引用された特許にも記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【０１９０】

１．層構成：６１頁２３－３５行、６１頁４１行－６２頁１４行
２．中間層：６１頁３６－４０行、
３．重層効果付与層：６２頁１５－１８行、
４．ハロゲン化銀ハロゲン組成：６２頁２１－２５行、
５．ハロゲン化銀粒子晶癖：６２頁２６－３０行、
６．ハロゲン化銀粒子サイズ：６２頁３１－３４行、
７．乳剤製造法：６２頁３５－４０行、
８．ハロゲン化銀粒子サイズ分布：６２頁４１－４２行、
９．平板粒子：６２頁４３－４６行、
10．粒子の内部構造：６２頁４７行－５３行、
11．乳剤の潜像形成タイプ：６２頁５４行－６３頁５行、
12．乳剤の物理熟成・化学熟成：６３頁６－９行、
13．乳剤の混合使用：６３頁１０－１３行、
14．かぶらせ乳剤：６３頁１４－３１行、
15．非感光性乳剤：６３頁３２－４３行、
16．塗布銀量：６３頁４９－５０行、
17．ホルムアルデヒドスカベンジャー：６４頁５４－５７行、
18．メルカプト系かぶり防止剤：６５頁１－２行、
19．かぶらせ剤等放出剤：６５頁３－７行、
20．色素：６５頁７－１０行、
21．カラーカプラー全般：６５頁１１－１３行、
22．イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：６５頁１４－２５行、
23．ポリマーカプラー：６５頁２６－２８行、
24．拡散性色素形成カプラー：６５頁２９－３１行、
25．カラードカプラー：６５頁３２－３８行、
26．機能性カプラー全般：６５頁３９－４４行、
27．漂白促進剤放出カプラー：６５頁４５－４８行、
28．現像促進剤放出カプラー：６５頁４９－５３行、
29．その他のＤＩＲカプラー：６５頁５４行－６６頁４行、
30．カプラー分散方法：６６頁５－２８行、
31．防腐剤・防かび剤：６６頁２９－３３行、
32．感材の種類：６６頁３４－３６行、

33．感光層膜厚と膨潤速度：６６頁４０行－６７頁１行、
34．バック層：６７頁３－８行、
35．現像処理全般：６７頁９－１１行、
36．現像液と現像薬：６７頁１２－３０行、
37．現像液添加剤：６７頁３１－４４行、
38．反転処理：６７頁４５－５６行、
39．処理液開口率：６７頁５７行－６８頁１２行、
40．現像時間：６８頁１３－１５行、
41．漂白定着、漂白、定着：６８頁１６行－６９頁３１行、
42．自動現像機：６９頁３２－４０行、
43．水洗、リンス、安定化：６９頁４１行－７０頁１８行、
44．処理液補充、再使用：７０頁１９－２３行、
45．現像薬内蔵感材：７０頁２４－３３行、
46．現像処理温度：７０頁３４－３８行、
47．レンズ付フィルムへの利用：７０頁３９－４１行。

【０１９１】

また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる漂白液、磁気記録層、ポリエステル支持体、帯電防止剤等の技術、及び本発明のアドバンスト・フォト・システム等への利用については、米国特許出願公開第２００２／００４２０３０Ａ１号（２００２年４月１１日公開）明細書及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【０１９２】

１．漂白液：１５頁［０２０６］、
２．磁気記録層および磁性体粒子：１６頁［０２０７］－［０２１３］、
３．ポリエステル支持体：１６頁［０２１４］－１７頁［０２１８］、
４．帯電防止剤：１７頁［０２１９］－［０２２１］、
５．滑り剤：１７頁［０２２２］、
６．マット剤：１７頁［０２２４］、
７．フィルムカートリッジ：１７頁［０２２５］－１８頁［０２２７］、
８．アドバンスト・フォト・システムへの利用：１８頁［０２２８］、［０２３８］－［０２４０］、
９．レンズ付きフィルムへの利用：１８頁［０２２９］、
10．ミニラボシステムでの処理：１８頁［０２３０］－［０２３７］。

【０１９３】

［実施例］

以下に、実施例をもって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【０１９４】

（実施例１）

支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

【０１９５】

１）第１層及び下塗り層

厚さ９０μmのポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力２．６６×１０Ｐａ、雰囲気気体中のH_2O分圧７５％、放電周波数３０ｋＨｚ、出力２５００Ｗ、処理強度０．５ｋＶ・Ａ・分／m^2でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第１層として下記組成の塗布液を特公昭５８－４５８９号公報に記載のバー塗布法を用いて、５ｍＬ／m^2の塗布量で塗布した。

【０１９６】

導電性微粒子分散液（SnO_2／Sb_2O_5粒子濃度　　５０　質量部

１０％の水分散液．１次粒子径０．００５μmの
２次凝集体でその平均粒径が０．０５μｍ）

ゼラチン	０．５　質量部
水	４９　　質量部
ポリグリセロールポリグリシジルエーテル	０．１６質量部
ポリ（重合度２０）オキシエチレン ソルビタンモノラウレート。	０．１　質量部

【０１９７】

さらに、第１層を塗設後、直径２０ｃｍのステンレス巻芯に巻付けて、１１０℃（ＰＥＮ支持体のＴｇ：１１９℃）で４８時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第１層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、１０ｍＬ／m^2の塗布量で塗布した。

【０１９８】

ゼラチン	１．０１　質量部
サリチル酸	０．３０　質量部
レゾルシン	０．４０　質量部
ポリ（重合度１０）オキシエチレンノニルフェニルエーテル	０．１１　質量部
水	３．５３　質量部
メタノール	８４．５７　質量部
ｎ－プロパノール	１０．０８　質量部。

【０１９９】

さらに、後述する第２、第３層を第１層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することによりハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【０２００】

２）第２層（透明磁気記録層）

（ｉ）磁性体の分散

Ｃｏ被着γ－Fe_2O_3磁性体（平均長軸長：０．２５μｍ、S_{BET}：３９m^2／ｇ、Ｈｃ：６．５６×１０^4Ａ／ｍ、σｓ：７７．１Ａm^2／ｋｇ、σｒ：３７．４Ａm^2／ｋｇ）１１００質量部、水２２０質量部及びシランカップリング剤〔３－（ポリ（重合度１０）オキシエチニル）オキシプロピル　トリメトキシシラン〕１６５質量部を添加して、オープンニーダーで３時間よく混練した。この粗分散した粘性のある液を７０℃で１昼夜乾燥し水を除去した後、１１０℃で１時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

【０２０１】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて４時間混練した。

【０２０２】

上記表面処理済み磁気粒子	８５５　ｇ
ジアセチルセルロース	２５．３　ｇ
メチルエチルケトン	１３６．３　ｇ
シクロヘキサノン	１３６．３　ｇ

さらに、以下の処方で、サンドミル（１／４Ｇのサンドミル）にて２０００ｒｐｍ、４時間微細分散した。メディアは１ｍｍΦのガラスビーズを用いた。

【０２０３】

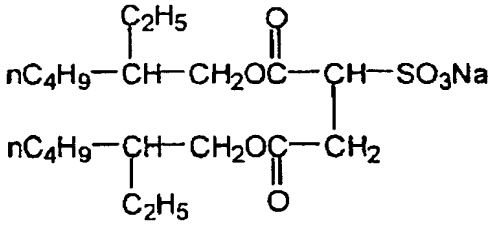
上記混練液	４５　ｇ
ジアセチルセルロース	２３．７　ｇ
メチルエチルケトン	１２７．７　ｇ
シクロヘキサノン	１２７．７　ｇ

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

【０２０４】
（ii）磁性体含有中間液の作製
上記磁性体微細分散液　６７４　ｇ
ジアセチルセルロース溶液　２４２８０　ｇ
（固形分４．３４％、溶媒:メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）
シクロヘキサノン　４６　ｇ
これらを混合した後、ディスパーにて撹拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。
【０２０５】
以下の処方で本発明のα－アルミナ研磨材分散液を作製した。
【０２０６】
（ａ）スミコランダムＡＡ－１．５（平均１次粒子径１．５μｍ，比表面積１．３m^2／ｇ）
粒子分散液の作製
スミコランダムＡＡ－１．５　１５２ｇ
シランカップリング剤ＫＢＭ９０３（信越シリコーン社製）　０．４８ｇ
ジアセチルセルロース溶液　２２７．５２ｇ
（固形分４．５％、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）
上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル（１／４Ｇのサンドミル）を用いて８００ｒｐｍ、４時間微細分散した。メディアは１ｍｍΦのジルコニアビーズを用いた。
【０２０７】
（ｂ）コロイダルシリカ粒子分散液（微小粒子）
日産化学（株）製の「ＭＥＫ－ＳＴ」を使用した。
【０２０８】
これは、メチルエチルケトンを分散媒とした、平均１次粒子径０．０１５μｍのコロイダルシリカの分散液であり、固形分は３０％である。
【０２０９】
（iii）第２層塗布液の作製
上記磁性体含有中間液　１９０５３　ｇ
ジアセチルセルロース溶液　２６４　ｇ
（固形分４．５％、溶媒:メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）
コロイダルシリカ分散液「MEK －ＳＴ」［分散液ｂ］　１２８ｇ
（固形分３０％）
ＡＡ－１．５分散液［分散液ａ］　１２ｇ
ミリオネートＭＲ－４００（日本ポリウレタン(株)製）　希釈液　２０３ｇ
（固形分２０％、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン＝１/１）
メチルエチルケトン　１７０　ｇ
シクロヘキサノン　１７０　ｇ
上記を混合・撹拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量２９．３ｍＬ／m^2 になるように塗布した。乾燥は１１０℃で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは１．０μｍだった。
【０２１０】
３）第３層（高級脂肪酸エステル滑り剤含有層）
（i）滑り剤の分散原液の作製
下記のア液を１００℃加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。
【０２１１】
ア液
下記化合物　３９９　質量部
$C_6H_{13}CH(OH)(CH_2)_{10}COOC_{50}H_{101}$
下記化合物　１７１　質量部

$n-C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{16}H$
シクロヘキサノン　　８３０　質量部。
【０２１２】
イ液
シクロヘキサノン　　８６００　質量部。
【０２１３】
（ii）球状無機粒子分散液の作製
以下の処方にて、球状無機粒子分散液［ｃ１］を作製した。
【０２１４】
イソプロピルアルコール　　９３．５４質量部
シランカップリング剤ＫＢＭ９０３（信越シリコーン社製）
化合物１－１：$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$）
５．５３質量部
化合物１　　２．９３質量部
【化３４】

化合物１



【０２１５】
シーホスタＫＥＰ５０　　８８．００質量部
（非晶質球状シリカ、平均粒子径０．５μｍ、日本触媒（株）製）。
【０２１６】
上記処方にて１０分間撹拌後、更に以下を追添する。
【０２１７】
ジアセトンアルコール　　２５２．９３質量部
上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「ＳＯＮＩＦＩＥＲ４５０（ＢＲＡＮＳＯＮ（株）　製）」を用いて３時間分散し、球状無機粒子分散液ｃ１を完成させた。
【０２１８】
（iii）球状有機高分子粒子分散液の作製
以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液［ｃ２］を作製した。
【０２１９】
ＸＣ９９－Ａ８８０８　　６０質量部
（東芝シリコーン（株）製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径０．９μｍ）
メチルエチルケトン　　１２０質量部
シクロヘキサノン　　１２０質量部
（固形分２０％、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝１／１）
氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「ＳＯＮＩＦＩＥＲ４５０（ＢＲＡＮＳＯＮ（株）製）」を用いて２時間分散し球状有機高分子粒子分散液ｃ２を完成させた。
【０２２０】
（iv）第３層塗布液の作製
前述、滑り剤分散原液５４２ｇに下記を加え第３層塗布液とした。
【０２２１】

ジアセトンアルコール	５９５０　ｇ
シクロヘキサノン	１７６　ｇ
酢酸エチル	１７００　ｇ
上記シーホスタＫＥＰ５０分散液［ｃ１］	５３．１　ｇ

上記球状有機高分子粒子分散液［ｃ２］　３００　ｇ
ＦＣ４３１　２．６５　ｇ
（３Ｍ（株）製、固形分５０％、溶剤：酢酸エチル）
ＢＹＫ３１０　５．３　ｇ
（ＢＹＫケミジャパン（株）製、固形分含量２５％）。

【０２２２】

上記第３層塗布液を第２層の上に１０．３５ｍＬ／m^2の塗布量で塗布し、１１０℃で乾燥後、更に９７℃で３分間後乾燥した。

【０２２３】

４）感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

【０２２４】

（感光層の組成）

各成分に対応する数字は、ｇ／m^2単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【０２２５】

（試料１０１）

第１層（第１ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	０．０７４
沃臭化銀乳剤粒子	銀	０．０１０
（平均球相当直径０．０７μｍ、沃化銀含有率２モル％）		
ゼラチン		０．７４０
ＥｘＭ－１		０．０６８
ＥｘＣ－１		０．００２
ＥｘＣ－３		０．００２
Ｃｐｄ－２		０．００１
Ｆ－８		０．００１
ＨＢＳ－１		０．０９９
ＨＢＳ－２		０．０１３。

【０２２６】

第２層（第２ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	０．０９４
ゼラチン		０．６６７
ＥｘＦ－１		０．００２
Ｆ－８		０．００１
固体分散染料　ＥｘＦ－７		０．１００
ＨＢＳ－１		０．０６６
ＥｘＹ－１		０．０３９。

【０２２７】

第３層（中間層）

ＥｘＣ－２	０．０５０
Ｃｐｄ－１	０．０８９
ポリエチルアクリレートラテックス	０．２００
ＨＢＳ－１	０．０５４
ゼラチン	０．４５８。

【０２２８】

第４層（低感度赤感乳剤層）

Ｅｍ－Ｃ	銀	０．３２０
Ｅｍ－Ｄ	銀	０．４１４

ＥｘＣ－１		０．３５４
ＥｘＣ－２		０．０１４
ＥｘＣ－３		０．０９３
ＥｘＣ－４		０．１９３
ＥｘＣ－５		０．０３４
ＥｘＣ－６		０．０１５
ＥｘＣ－８		０．０５３
ＥｘＣ－９		０．０２０
Ｃｐｄ－２		０．０２５
Ｃｐｄ－４		０．０２５
Ｃｐｄ－７		０．０１５
ＵＶ－２		０．０２２
ＵＶ－３		０．０４２
ＵＶ－４		０．００９
ＵＶ－５		０．０７５
ＨＢＳ－１		０．２７４
ＨＢＳ－５		０．０３８
ゼラチン		２．７５７。

【０２２９】

第５層（中感度赤感乳剤層）

Ｅｍ－Ｂ	銀	１．１５２
ＥｘＭ－５		０．０１１
ＥｘＣ－１		０．３０４
ＥｘＣ－２		０．０５７
ＥｘＣ－３		０．０２０
ＥｘＣ－４		０．１３５
ＥｘＣ－５		０．０１２
ＥｘＣ－６		０．０３９
ＥｘＣ－８		０．０１６
ＥｘＣ－９		０．０７７
Ｃｐｄ－２		０．０５６
Ｃｐｄ－４		０．０３５
Ｃｐｄ－７		０．０２０
ＨＢＳ－１		０．１９０
ゼラチン		１．３４６。

【０２３０】

第６層（高感度赤感乳剤層）

Ｅｍ－Ａ－１	銀	０．９３２
ＥｘＣ－１		０．０６６
ＥｘＣ－３		０．０１５
ＥｘＣ－６		０．０２７
ＥｘＣ－８		０．１１４
ＥｘＣ－９		０．０８９
ＥｘＣ－１０		０．１０７
ＥｘＹ－３		０．０１０
Ｃｐｄ－２		０．０７０
Ｃｐｄ－４		０．０７９
Ｃｐｄ－７		０．０３０
ＨＢＳ－１		０．３１４
ＨＢＳ－２		０．１２０

ゼラチン		１．２０６。
【０２３１】		
第７層（中間層）		
Ｃｐｄ－１		０．０７８
Ｃｐｄ－６		０．３６９
固体分散染料ＥｘＦ－４		０．０３０
ＨＢＳ－１		０．０４８
ポリエチルアクリレートラテックス		０．０８８
ゼラチン		０．７３９。
【０２３２】		
第８層（赤感層へ重層効果を与える層）		
Ｅｍ－Ｅ	銀	０．４０８
Ｃｐｄ－４		０．０３４
ＥｘＭ－２		０．１２１
ＥｘＭ－３		０．００２
ＥｘＭ－４		０．０３５
ＥｘＹ－１		０．０１８
ＥｘＹ－４		０．０３８
ＥｘＣ－７		０．０３６
ＨＢＳ－１		０．３４３
ＨＢＳ－３		０．００６
ＨＢＳ－５		０．０３０
ゼラチン		０．８８４。
【０２３３】		
第９層（低感度緑感乳剤層）		
Ｅｍ－Ｈ	銀	０．２７６
Ｅｍ－Ｉ	銀	０．２３８
Ｅｍ－Ｊ	銀	０．３２５
ＥｘＭ－２		０．３４４
ＥｘＭ－３		０．０５５
ＥｘＹ－１		０．０１８
ＥｘＹ－３		０．０１４
ＥｘＣ－７		０．００４
ＨＢＳ－１		０．５０５
ＨＢＳ－３		０．０１２
ＨＢＳ－４		０．０９５
ＨＢＳ－５		０．０５５
Ｃｐｄ－５		０．０１０
Ｃｐｄ－７		０．０２０
ゼラチン		１．３８２。
【０２３４】		
第１０層（中感度緑感乳剤層）		
Ｅｍ－Ｇ	銀	０．４３９
ＥｘＭ－２		０．０４６
ＥｘＭ－３		０．０３３
ＥｘＭ－５		０．０１９
ＥｘＹ－３		０．００６
ＥｘＣ－６		０．０１０
ＥｘＣ－７		０．０１１
ＥｘＣ－８		０．０１０

ＥｘＣ－９		０．００９
ＨＢＳ－１		０．０４６
ＨＢＳ－３		０．００２
ＨＢＳ－４		０．０３５
ＨＢＳ－５		０．０２０
Ｃｐｄ－５		０．００４
Ｃｐｄ－７		０．０１０
ゼラチン		０．４４６。

【０２３５】

第１１層（高感度緑感乳剤層）

Ｅｍ－Ｆ	銀	０．４９７
Ｅｍ－Ｈ	銀	０．２８６
ＥｘＣ－６		０．００７
ＥｘＣ－８		０．０１２
ＥｘＣ－９		０．０１４
ＥｘＭ－１		０．０１９
ＥｘＭ－２		０．０５６
ＥｘＭ－３		０．０１３
ＥｘＭ－４		０．０３４
ＥｘＭ－５		０．０３９
ＥｘＭ－６		０．０２１
ＥｘＹ－３		０．００５
Ｃｐｄ－３		０．００５
Ｃｐｄ－４		０．００７
Ｃｐｄ－５		０．０１０
Ｃｐｄ－７		０．０２０
ＨＢＳ－１		０．２４８
ＨＢＳ－３		０．００３
ＨＢＳ－４		０．０９４
ＨＢＳ－５		０．０３７
ポリエチルアクリレートラテックス		０．０９９
ゼラチン		０．９５０。

【０２３６】

第１２層（イエローフィルター層）

Ｃｐｄ－１		０．０９０
固体分散染料ＥｘＦ－２		０．０７０
固体分散染料ＥｘＦ－５		０．０１０
油溶性染料ＥｘＦ－６		０．０１０
ＨＢＳ－１		０．０５５
ゼラチン		０．５８９。

【０２３７】

第１３層（低感度青感乳剤層）

Ｅｍ－Ｍ	銀	０．３２７
Ｅｍ－Ｎ	銀	０．１７４
Ｅｍ－Ｏ	銀	０．０９７
ＥｘＣ－１		０．００６
ＥｘＣ－３		０．０３３
ＥｘＣ－７		０．０１４
ＥｘＹ－１		０．０８８
ＥｘＹ－２		０．４０４

ＥｘＹ－４　０．０５６
ＥｘＹ－５　０．４０４
Ｃｐｄ－２　０．１０２
Ｃｐｄ－３　０．００４
ＨＢＳ－１　０．３３７
ＨＢＳ－５　０．０７０
ゼラチン　１．８７６。

【０２３８】

第１４層（高感度青感乳剤層）

Ｅｍ－Ｌ　銀　０．４２１
Ｅｍ－Ｋ　銀　０．４２１
ＥｘＭ－５　０．０１２
ＥｘＣ－１　０．０１０
ＥｘＹ－１　０．０４１
ＥｘＹ－２　０．１１９
ＥｘＹ－３　０．００８
ＥｘＹ－４　０．０７０
ＥｘＹ－５　０．１２０
Ｃｐｄ－２　０．０７４
Ｃｐｄ－３　０．００１
Ｃｐｄ－７　０．０３０
ＨＢＳ－１　０．１２２
ゼラチン　０．９０５。

【０２３９】

第１５層（第１保護層）

沃臭化銀乳剤粒子　銀　０．２７８
（平均球相当直径０．０７μｍ、沃化銀含有率２モル％）
ＵＶ－１　０．１６７
ＵＶ－２　０．０６６
ＵＶ－３　０．０９９
ＵＶ－４　０．０１３
ＵＶ－５　０．１６０
Ｆ－１１　０．００８
Ｓ－１　０．０７７
ＨＢＳ－１　０．１７５
ＨＢＳ－４　０．０１７
ゼラチン　１．２９７。

【０２４０】

第１６層（第２保護層）

Ｈ－１　０．４００
Ｂ－１（直径１．７μｍ）　０．０５０
Ｂ－２（直径１．７μｍ）　０．１５０
Ｂ－３　０．０２９
Ｓ－１　０．２００
ゼラチン　０．７４８。

【０２４１】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、Ｗ－１ないし Ｗ－１１、Ｂ－４ないしＢ－６、Ｆ－１ないしＦ－１９及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【０２４２】

有機固体分散染料の分散物の調製
第１２層のＥｘＦ－２を次の方法で分散した。

ＥｘＦ－２のウエットケーキ（１７．６質量％の水を含む）	２．８００ｋｇ
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム（３１質量％水溶液）	０．３７６ｋｇ
Ｆ－１５（７％水溶液）	０．０１１ｋｇ
水	４．０２０ｋｇ
計	７．２１０ｋｇ

（ＮａＯＨでｐＨ＝７．２に調整）。

【０２４３】

上記組成のスラリーをディゾルバーで撹拌して粗分散した後、アジテータミルＬＭＫ－４を用い、周速１０ｍ／ｓ、吐出量０．６ｋｇ／ｍｉｎ、０．３ｍｍ径のジルコニアビーズ充填率８０％で分散液の吸光度比が０．２９になるまで分散し、固体分散染料ＥｘＦ－２を得た。染料微粒子の平均粒径は０．２９μｍであった。

【０２４４】

同様にして、固体分散染料ＥｘＦ－４およびＥｘＦ－７を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、０．２８μｍ、０．４９μｍであった。ＥｘＦ－５は欧州特許出願公開第５４９，４８９Ａ号明細書の実施例１に記載の微小析出（Ｍｉｃｒｏｐｒｅｃｉｐｉｔａｔｉｏｎ）分散方法により分散した。平均粒径は０．０６μｍであった。

【０２４５】

Ｅｍ－Ａ－１およびＥｍ－ＢからＥｍ－０の粒子特性を表１から４に示す。Ｅｍ－Ａ－１からＥｍ－０は、表４に記載の分光増感色素を最適量添加され、最適に金増感、硫黄増感、セレン増感されている。

【表１】

表１

	使用層	粒子形状	平均球相当直径（μm）	平均円相当直径（μm）／変動係数（%）	平均厚み（μm）／変動係数（%）	平均アスペクト比	平板粒子が全粒子数に占める割合（%）	コア部の平均厚み（μm）	一粒子あたりの平均転位線本数（本）	条件A*を満たす粒子が全粒子数に占める割合（%）
Em-A-1	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	91	0.12	20	25
Em-B	中感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.69	1.14/35	0.17/15	6.7	90	0.12	15	35
Em-C	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.48	0.89/17	0.09/12	10	99	0.07	10	10
Em-D	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.31	0.40/20	0.09/9.3	4.5	98	0.07	10	0
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	(111)主表面平板粒子	0.78	1.38/30	0.15/13	9.2	90	0.12	20	35
Em-F	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	1.00	1.74/34	0.22/16	7.9	91	0.13	20	10
Em-G	中感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.23/40	0.18/18	6.8	90	0.12	15	20
Em-H	高低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.74	1.39/25	0.14/11	9.9	91	0.12	20	15
Em-I	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.55	0.79/30	0.14/13	5.5	97	0.13	30	0
Em-J	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	0.44	0.53/30	0.17/18	3.2	97	0.10	20	0
Em-K	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	1.60	3.00/25	0.31/21	10	99	0.16	15	0
Em-L	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	1.30	2.20/24	0.34/22	7	98	0.14	20	0
Em-M	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	0.81	1.10/30	0.23/18	4.7	97	0.13	20	5
Em-N	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	0.40	0.55/32	0.13/16	4.6	96	0.11	20	0
Em-O	低感度青感層	(100)主表面立方体粒子	0.21	0.21/20	0.21/20	1	—	—	—	—

＊条件A:①沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、②且つ、円相当直径１．０μm以上、厚み０．１５μm以下であり　③且つ、年輪構造の無い厚み０．１μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有するシェル部とからなり、（１１１）面を主表面とする平板粒子

【０２４６】

【表２】

表２

	使用層	平均沃化銀含有率（モル%）／粒子間変動係数（%）	表面沃化銀含有率（モル%）	平均塩化銀含有率（モル%）／粒子間変動係数（%）	表面塩化銀含有率（モル%）	双晶面間隔（μm）／変動係数（%）	側面における（１００）面比率
Em-A-1	高感度赤感層	4.5/10	3.90	0	0	0.011/30	20
Em-B	中感度赤感層	5.5/11	5.00	0	0	0.010/30	30
Em-C	低感度赤感層	1.5/10	3.70	4.7/8.0	16	0.010/31	25
Em-D	低感度赤感層	1.1/11	5.00	12/9.0	23	0.009/29	25
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	5.3/10	5.90	0	0	0.012/30	35
Em-F	高感度緑感層	5.1/10	3.90	0	0	0.012/30	20
Em-G	中感度緑感層	6.3/13	5.60	0	0	0.010/30	30
Em-H	高低感度緑感層	5.3/14	5.97	0	0	0.011/30	30
Em-I	低感度緑感層	6.3/12	7.39	0	0	0.016/32	20
Em-J	低感度緑感層	2.0/14	5.68	0	0	0.016/32	35
Em-K	高感度青感層	5.8/7.0	3.88	0	0	0.010/29	40
Em-L	高感度青感層	6.1/8.0	5.50	0	0	0.017/33	20
Em-M	低感度青感層	6.3/9.0	1.90	0	0	0.019/30	30
Em-N	低感度青感層	4.0/10	5.50	0	0	0.020/31	30
Em-O	低感度青感層	3.8/9.0	4.50	0	0	—	—

【０２４７】

【表３】

表３

	使用層	全投影面積の７０％以上を占める粒子の特徴	粒子の構造の銀量比率（％）とハロゲン組成（粒子の中心から記載）〈〉内はエピタキシャル接合部
Em-A-1	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(11%)AgBr/(35%)$AgBr_{97}I_3$/(18%)AgBr/(9%)$AgBr_{62}I_{38}$/(27%)AgBr
Em-B	中感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(7%)AgBr/(31%)$AgBr_{97}I_3$/(16%)AgBr/(12%)$AgBr_{62}I_{38}$/(34%)AgBr
Em-C	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(1%)AgBr/(77%)$AgBr_{99}I_1$/(9%)$AgBr_{95}I_5$/(13%)〈$AgBr_{63}Cl_{35}I_2$〉
Em-D	低感度赤感層	(111)主表面平板粒子	(57%)AgBr/(14%)$AgBr_{96}I_4$/(29%)〈$AgBr_{57}Cl_{41}I_2$〉
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	(111)主表面平板粒子	(13%)AgBr/(36%)$AgBr_{97}I_3$/(7%)AgBr/(11%)$AgBr_{62}I_{38}$/(33%)AgBr
Em-F	高感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(11%)AgBr/(35%)$AgBr_{97}I_3$/(18)AgBr/(4%)AgI/(32)AgBr
Em-G	中感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(7%)AgBr/(31%)$AgBr_{97}I_3$/(15%)AgBr/(14%)$AgBr_{62}I_{38}$/(33%)AgBr
Em-H	高低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(14%)AgBr/(36%)$AgBr_{97}I_3$/(7%)AgBr/(11%)$AgBr_{62}I_{38}$/(32%)AgBr
Em-I	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(15%)AgBr/(44%)$AgBr_{97}I_3$/(11%)AgBr/(5%)AgI/(25%)AgBr
Em-J	低感度緑感層	(111)主表面平板粒子	(60%)AgBr/(2%)AgI/(38%)AgBr
Em-K	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	(68%)$AgBr_{93}I_7$/(21%)AgBr/(1%)AgI/(10%)AgBr
Em-L	高感度青感層	(111)主表面平板粒子	(8%)AgBr/(10%)$AgBr_{95}I_5$/(52%)$AgBr_{93}I_7$/(11%)AgBr/(2%)AgI/(17%)AgBr
Em-M	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	(12%)AgBr/(43%)$AgBr_{90}I_{10}$/(14%)AgBr/(2%)AgI/(29%)AgBr
Em-N	低感度青感層	(111)主表面平板粒子	(58%)AgBr/(4%)AgI/(38%)AgBr
Em-O	低感度青感層	(100)主表面立方体粒子	(6%)AgBr/(94%)$AgBr_{96}I_4$

【０２４８】

【表４】

表４

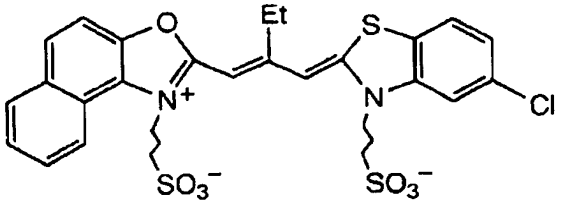
	使用層	増感色素	ドーパント
Em-A-1	高感度赤感層	1,3,4	K_2IrCl_6, $K_4Fe(CN)_6$
Em-B	中感度赤感層	2,3,4	K_2IrCl_6, $K_2IrCl_5(H_2O)$, $K_4Ru(CN)_6$
Em-C	低感度赤感層	1,3,4	K_2IrCl_6, $K_4Fe(CN)_6$
Em-D	低感度赤感層	1,3,4	K_2IrCl_6, $K_4Fe(CN)_6$
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	5,10	$K_4Fe(CN)_6$
Em-F	高感度緑感層	5,6,9	$K_4Ru(CN)_6$
Em-G	中感度緑感層	5,6,9	K_2IrCl_6, $K_4Fe(CN)_6$
Em-H	高低感度緑感層	5,6,7,8,9	K_2IrCl_6, $K_4Fe(CN)_6$
Em-I	低感度緑感層	6,8,9	K_2IrCl_6
Em-J	低感度緑感層	5,6,7	K_2IrCl_6, $K_4Fe(CN)_6$
Em-K	高感度青感層	14	—
Em-L	高感度青感層	12	—
Em-M	低感度青感層	14	—
Em-N	低感度青感層	12,13	—
Em-O	低感度青感層	11,13	K_2IrCl_6

【０２４９】

表４に記載の増感色素を以下に示す。

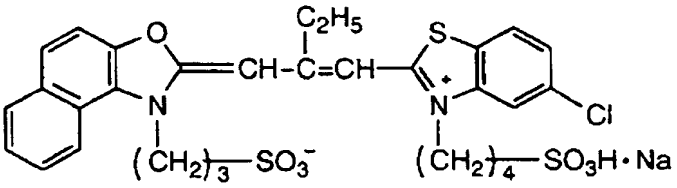
【化３５】

増感色素 1



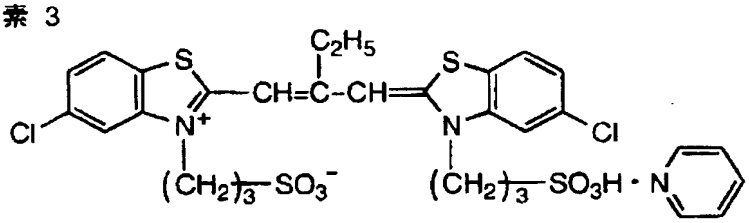
【０２５０】
【化３６】

増感色素 2



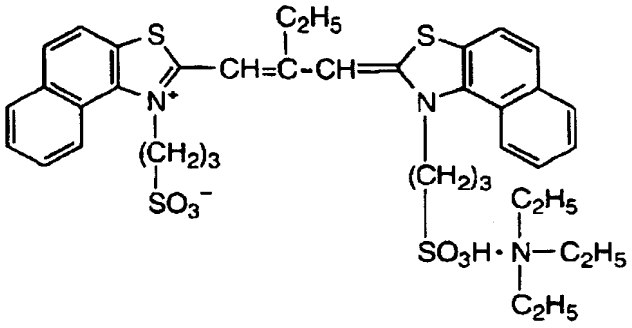
【０２５１】
【化３７】

増感色素 3



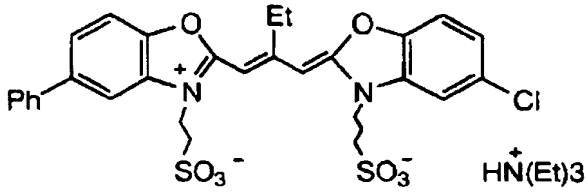
【０２５２】
【化３８】

増感色素 4



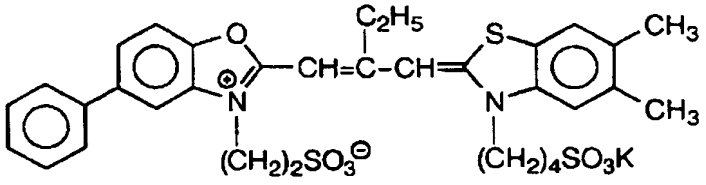
【０２５３】
【化３９】

増感色素 5



【０２５４】
【化４０】

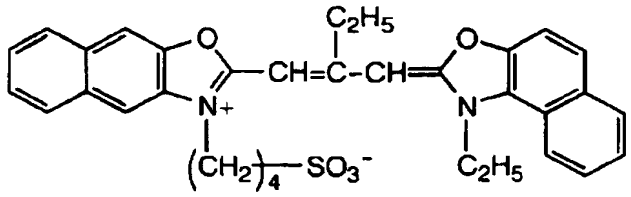
増感色素 6



【０２５５】

【化４１】

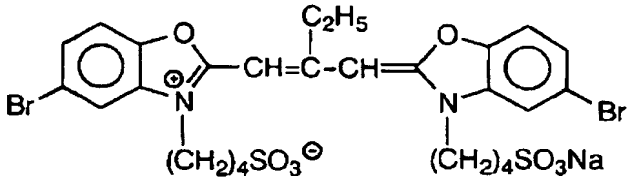
増感色素 7



【０２５６】

【化４２】

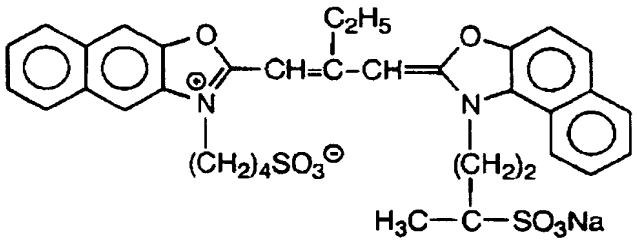
増感色素 8



【０２５７】

【化４３】

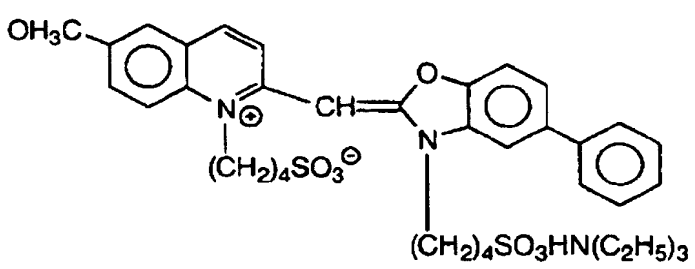
増感色素 9



【０２５８】

【化４４】

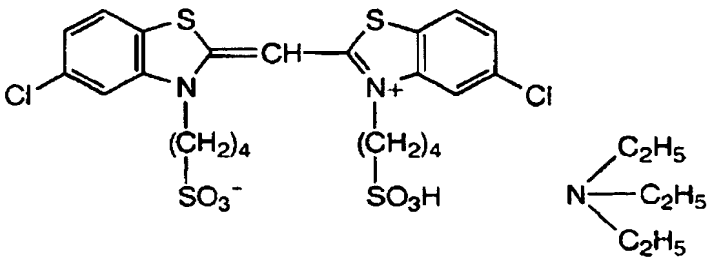
増感色素 10



【０２５９】

【化４５】

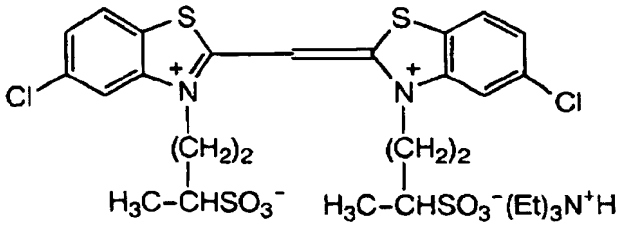
増感色素 11



【０２６０】

【化４６】

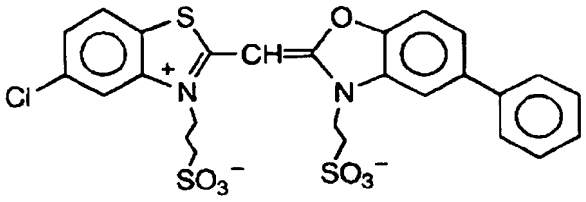
増感色素 12



【０２６１】

【化４７】

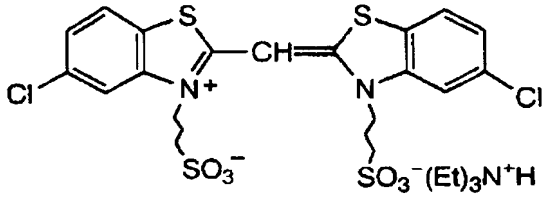
増感色素 13



【０２６２】

【化４８】

増感色素 14



【０２６３】

平板状粒子の調製には特開平１－１５８４２６号公報に記載の実施例に従い低分子量ゼラチンを使用している。

Ｅｍ－K～Nは粒子調製時に還元増感されている。

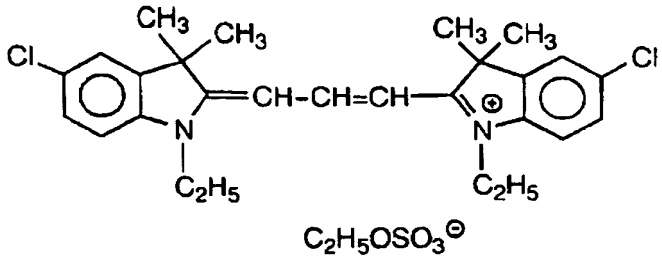
Ｅｍ－Hは特開平６－１１７８２号公報に記載の実施例に従い沃化物イオン放出剤を使用して転位導入している。

Ｅｍ－Ｅは特開平１０－４３５７０号公報に記載の磁気カップリング誘導型撹拌機を有する別チャンバーで添加直前に調整した沃化銀微粒子を使用して転位導入している。

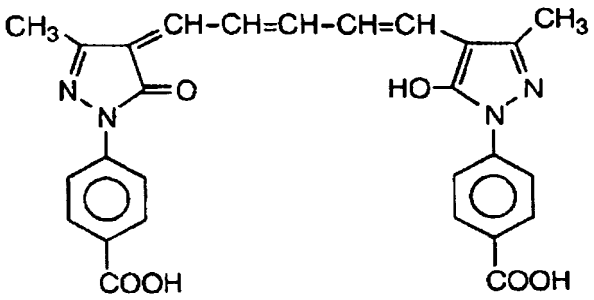
以下、各層に用いた化合物を示す。

【化４９】

ExF-1



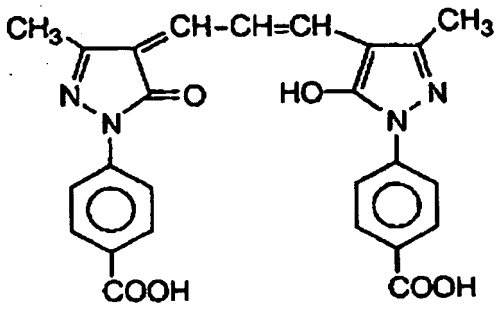
ExF-2



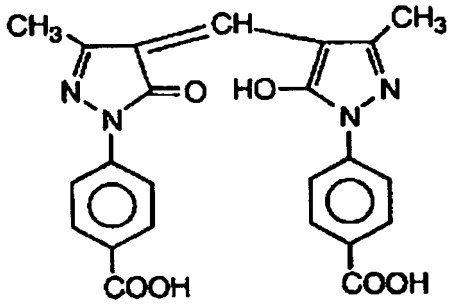
【０２６４】

【化５０】

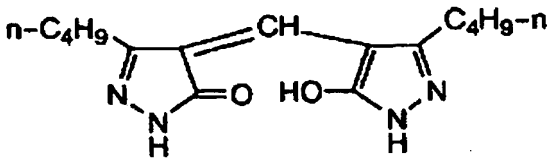
ExF-4



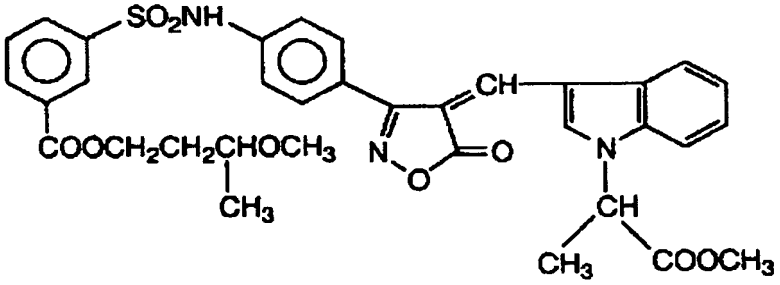
ExF-5



ExF-6



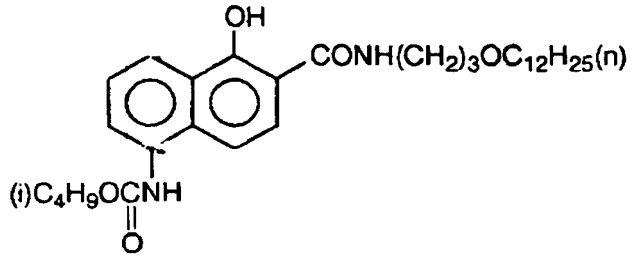
ExF-7



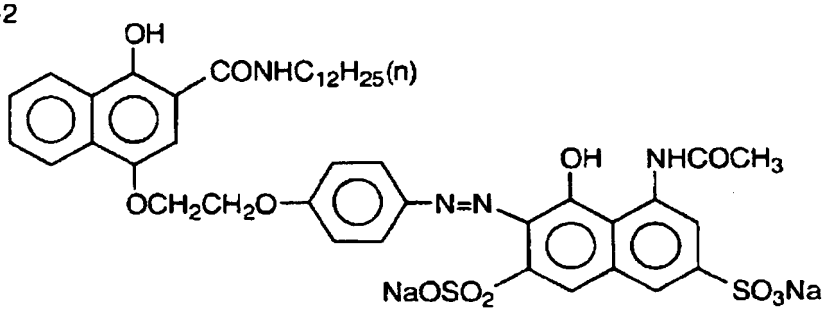
【０２６５】

【化５１】

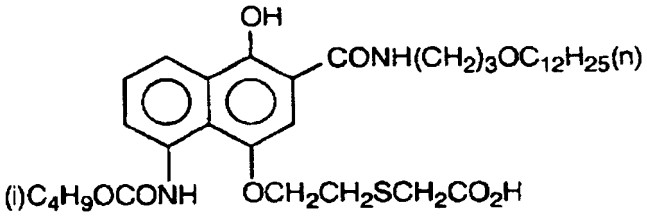
ExC-1



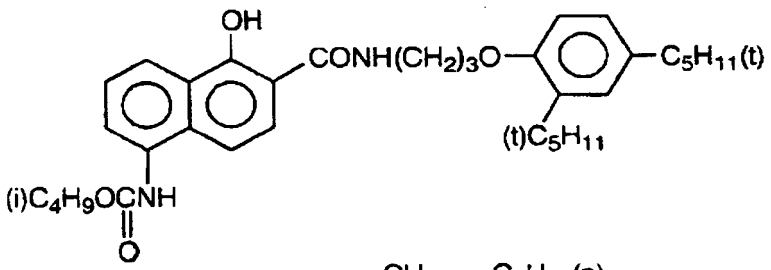
ExC-2



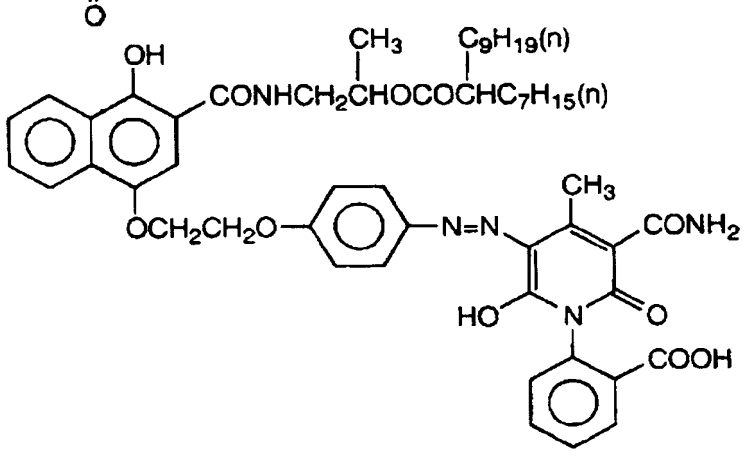
ExC-3



ExC-4



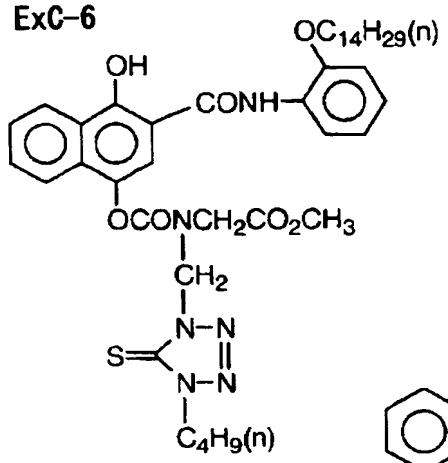
ExC-5



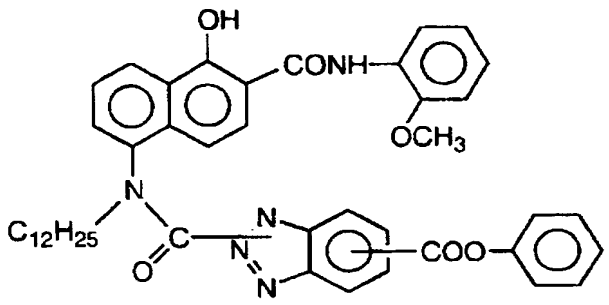
【０２６６】

【化５２】

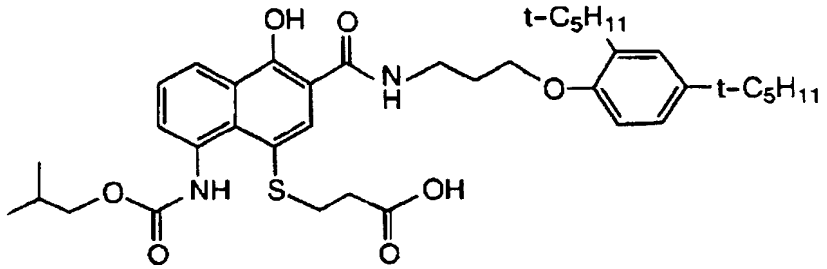
ExC-6



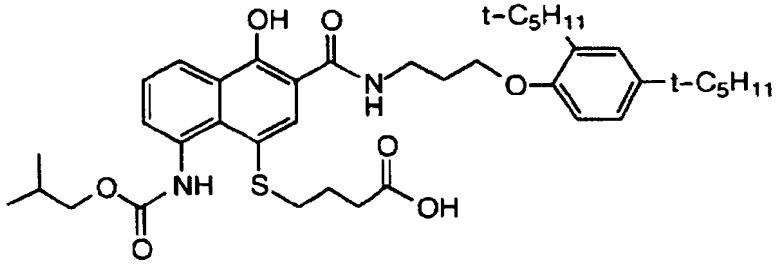
EXC-7



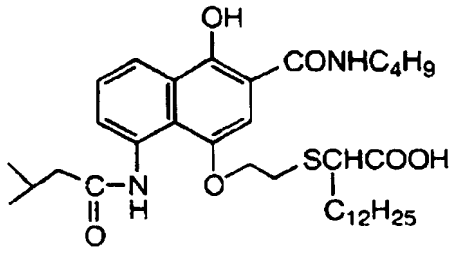
ExC-8



ExC-9



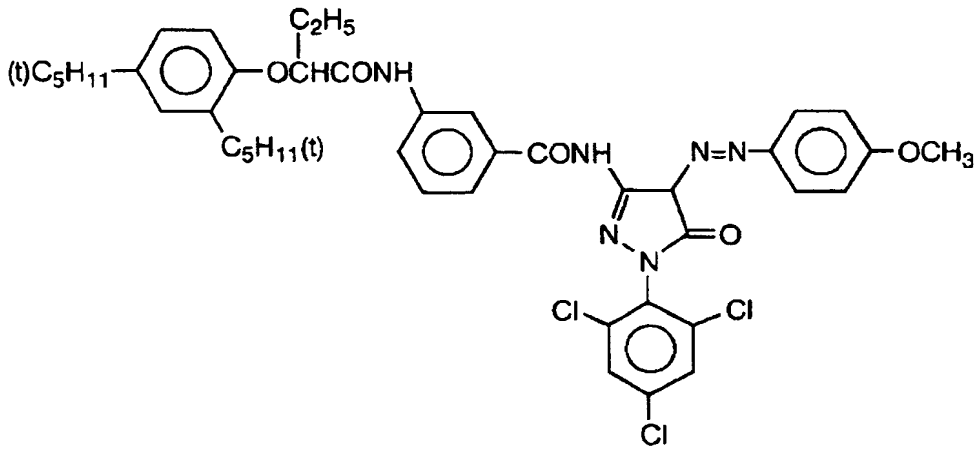
ExC-10



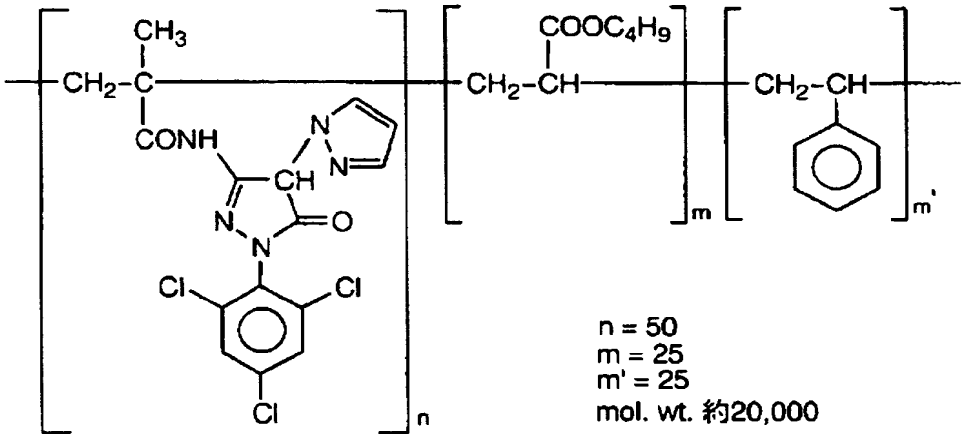
【０２６７】

【化５３】

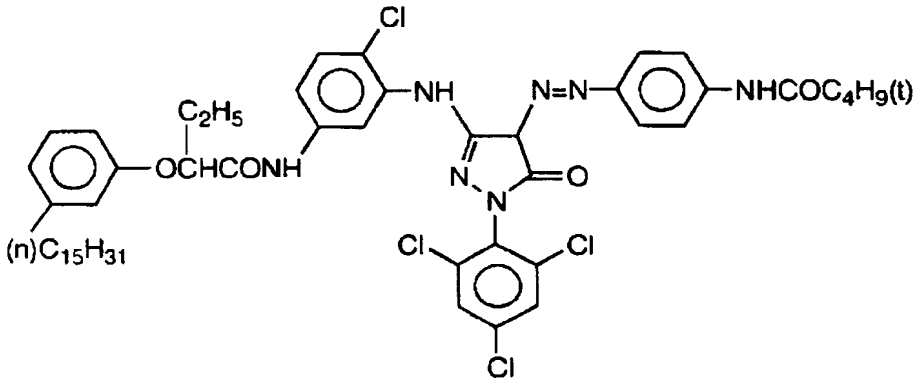
ExM-1



ExM-2



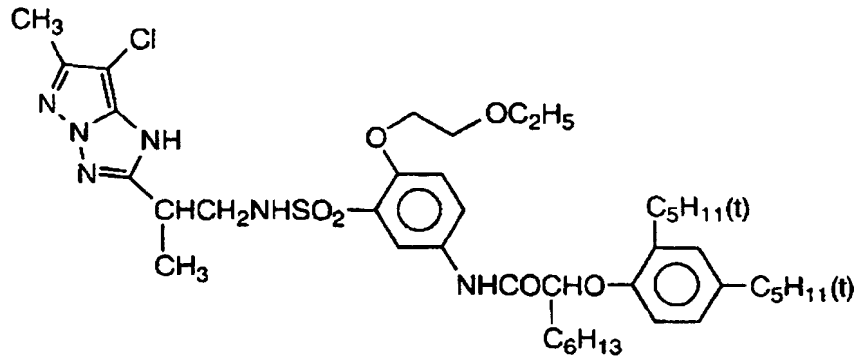
ExM-3



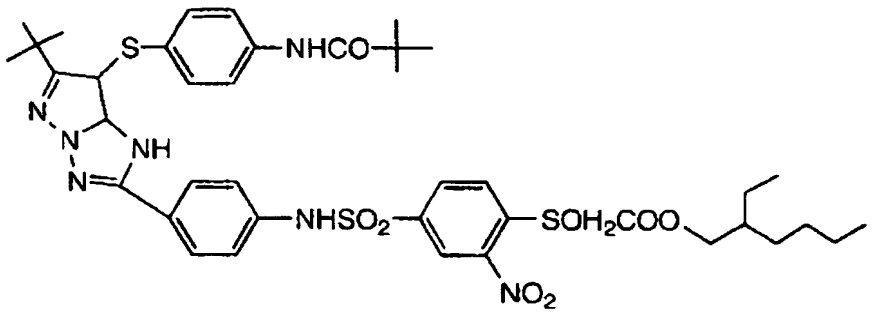
【０２６８】

【化５４】

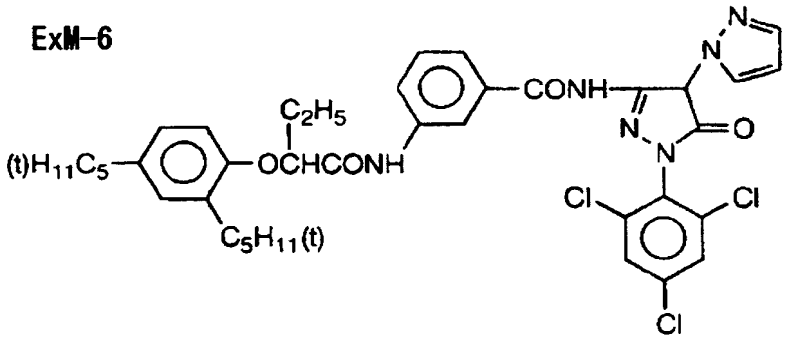
ExM-4



ExM-5



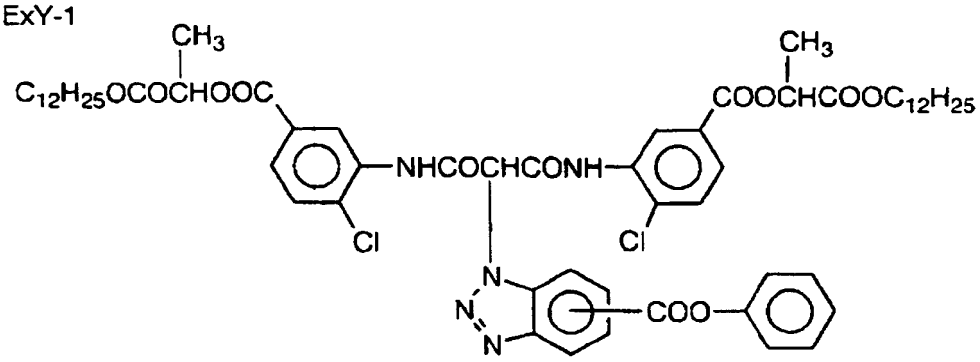
ExM-6



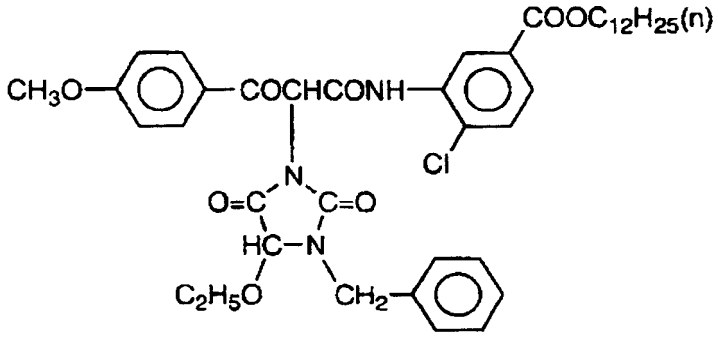
【０２６９】

【化５５－１】

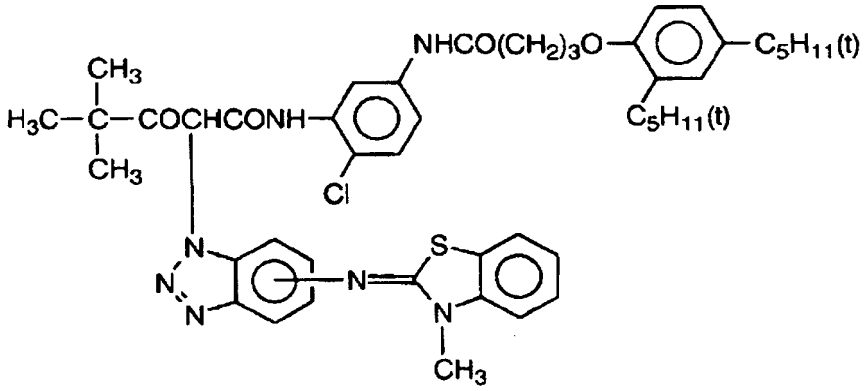
ExY-1



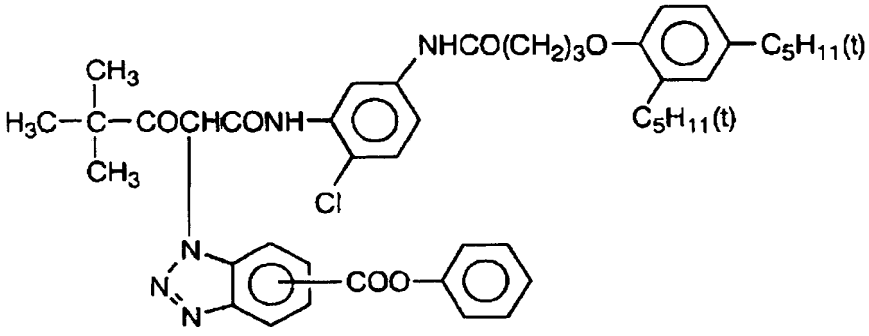
ExY-2



ExY-3



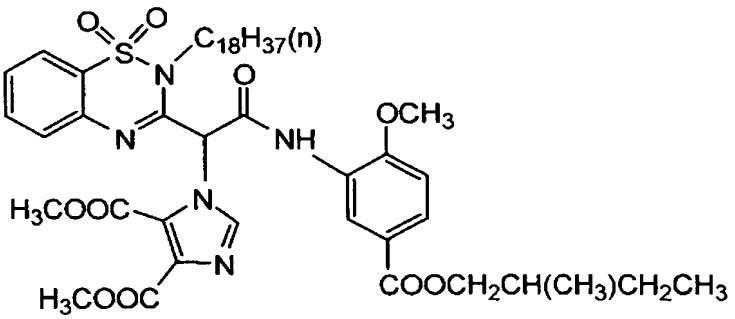
ExY-4



【０２７０】

【化５５－２】

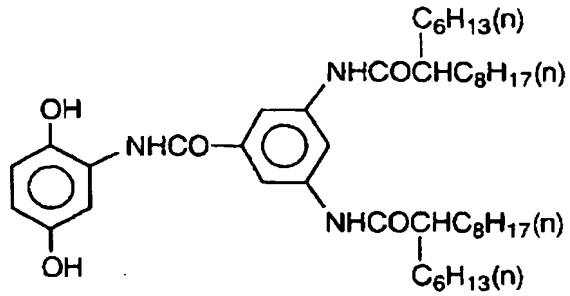
ExY-5



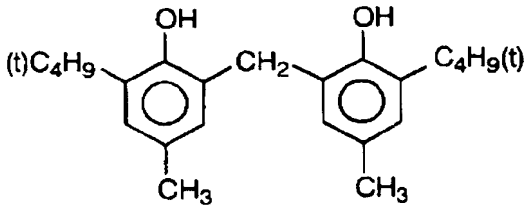
【０２７１】

【化５６】

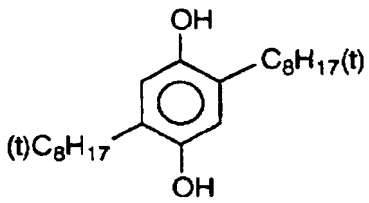
Cpd-1



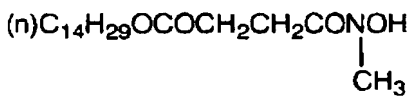
Cpd-2



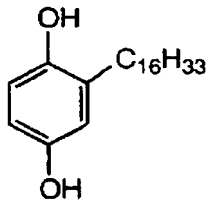
Cpd-3



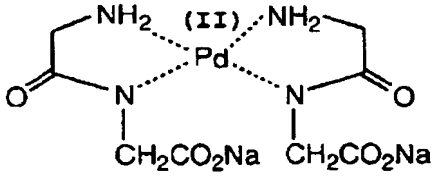
Cpd-4



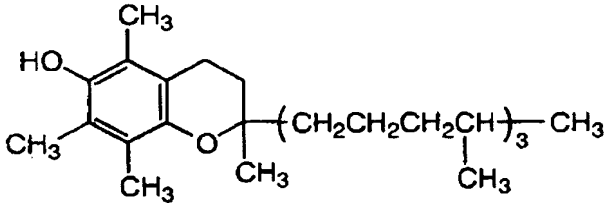
Cpd-5



Cpd-6



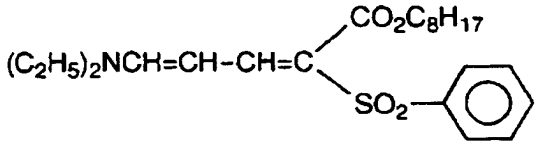
Cpd-7



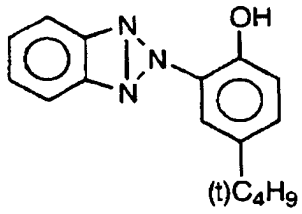
【０２７２】

【化５７】

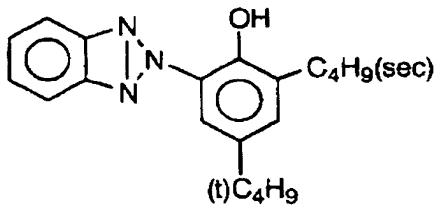
UV-1



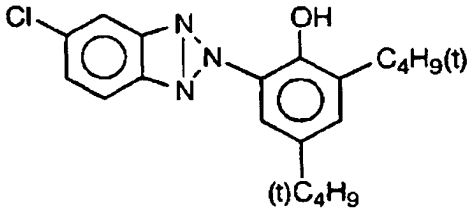
UV-2



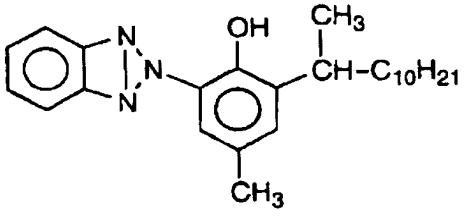
UV-3



UV-4



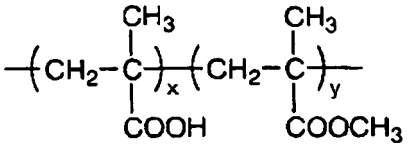
UV-5



【０２７３】

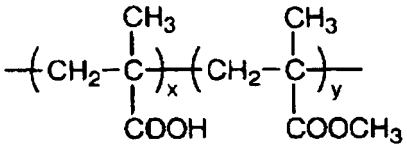
【化５８】

B-1



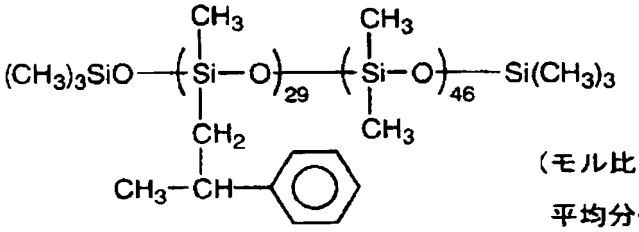
x/y=10/90 （質量比）
平均分子量：約35,000

B-2



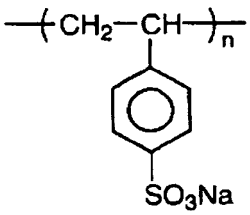
x/y=40/60 （質量比）
平均分子量：約20,000

B-3



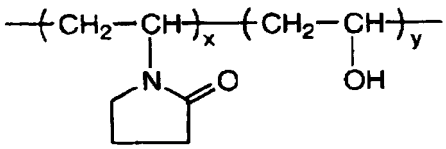
（モル比）
平均分子量：約8,000

B-4



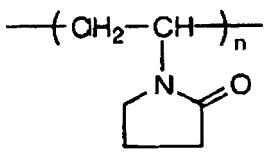
平均分子量：約750,000

B-5



x/y=70/30 （質量比）
平均分子量：約17,000

B-6



平均分子量：約10,000

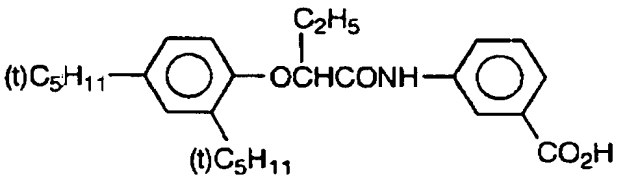
【０２７４】

【化５９】

HBS-1　　トリクレジルホスフェート

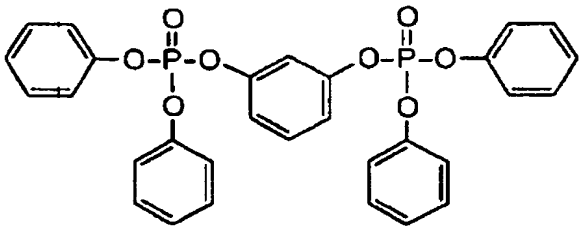
HBS-2　　ジ－ｎ－ブチルフタレート

HBS-3

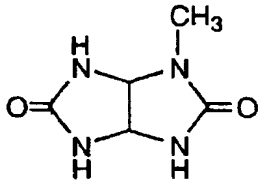


HBS-4　　トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート

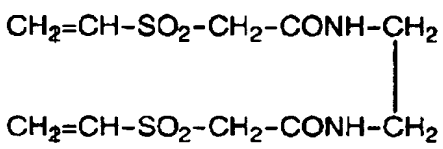
HBS-5



S-1



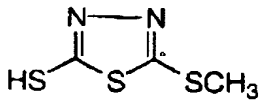
H-1



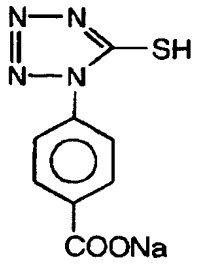
【０２７５】

【化６０】

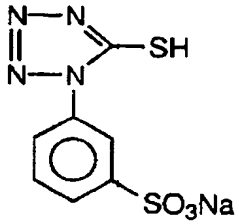
F-1



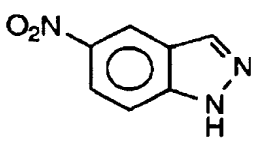
F-2



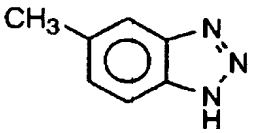
F-3



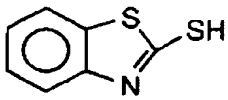
F-4



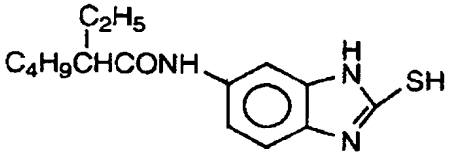
F-5



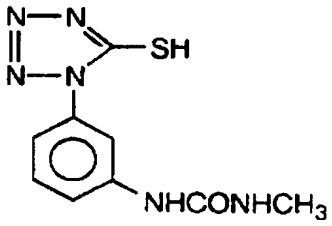
F-6



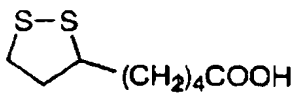
F-7



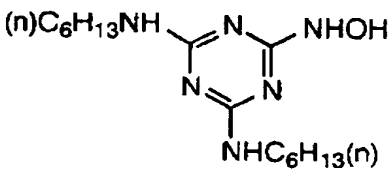
F-8



F-9



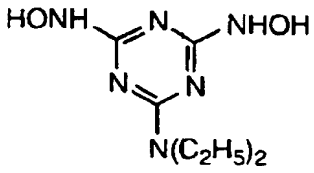
F-10



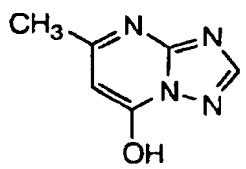
【０２７６】

【化６１】

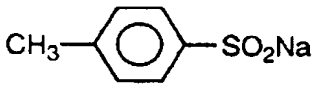
F-11



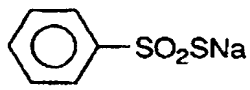
F-12



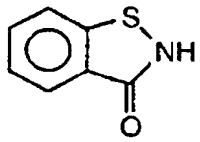
F-13



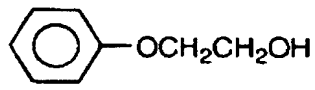
F-14



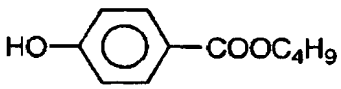
F-15



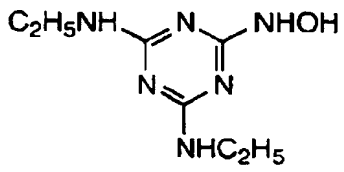
F-16



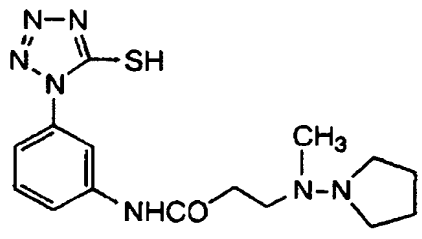
F-17



F-18



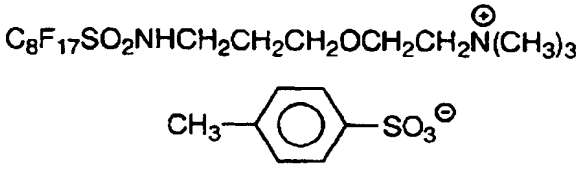
F-19



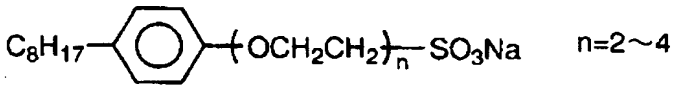
【０２７７】

【化６２】

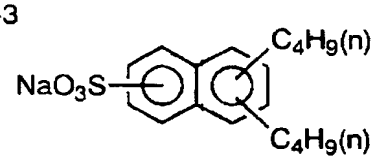
W-1



W-2



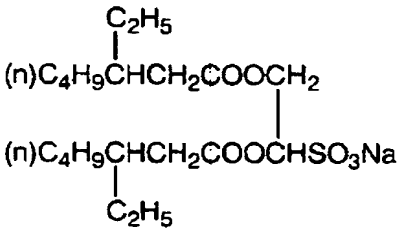
W-3



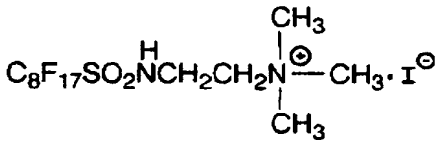
W-4



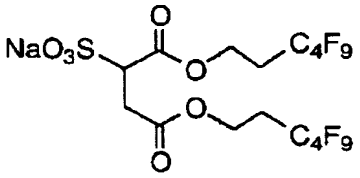
W-5



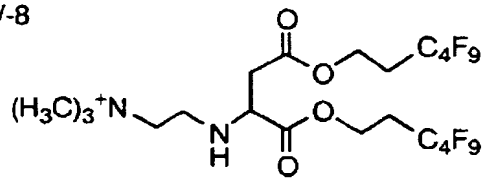
W-6



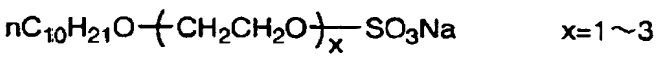
W-7



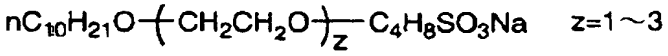
W-8



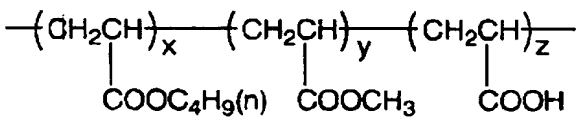
W-9



W-10



W-11



x/y/z = 20/60/20
(質量比)

平均分子量：約36,000

【０２７８】
上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を試料１０１とする。
【０２７９】
（試料１０２から１１３）
試料１０１の第６層の乳剤Ｅｍ－Ａ－１を表５に従って変更し、さらに本発明の化合物を表５に従って第６層に添加することで、試料１０２から１１３を作製した。乳剤Ｅｍ－

Ａ－２からＥｍ－Ａ－６の特性を表５に示す。

【表５－１】

表5

試料	乳剤名	使用層	粒子形状	平均球相当直径（μm）	平均円相当直径（μm）／変動係数（%）	平均厚み（μm）／変動係数（%）	平均アスペクト比	平板粒子が全粒子数に占める割合（%）
101	Em-A-1	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
102	Em-A-1	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
103	Em-A-2	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.10/30	0.13/14	16	97
104	Em-A-3	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.10/30	0.13/14	16	97
105	Em-A-2	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.10/30	0.13/14	16	97
106	Em-A-4	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
107	Em-A-4	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
108	Em-A-4	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
109	Em-A-4	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	2.20/32	0.12/14	18	97
110	Em-A-5	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
111	Em-A-5	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.95/28	0.15/14	13	97
112	Em-A-6	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.83/27	0.17/14	11	97
113	Em-A-6	高感度赤感層	(111)主表面平板粒子	0.95	1.83/27	0.17/14	11	97

＊条件 A:①沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、②且つ、円相当直径１．０μm以上、厚み０．１５μm以下であり　③且つ、年輪構造の無い厚み０．１μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有するシェル部とからなり、（１１１）面を主表面とする平板粒子

【０２８０】

【表５－２】

表５（続き）

試料	コア部の平均厚み（μm）	一粒子あたりの平均転位線本数（本）	条件A*を満たす粒子が全粒子数に占める割合（%）	本発明の化合物（0.156g/m^2）	相対感度	粒状性	備考
101	0.12	20	25	なし	100	100	比較例
102	0.12	20	25	HET3	105	100	比較例
103	0.10	20	40	なし	101	100	比較例
104	0.10	5	30	HET3	105	101	比較例
105	0.10	20	60	HET3	120	99	本発明
106	0.09	20	80	HET3	130	99	本発明
107	0.09	20	80	(2)	150	99	本発明
108	0.09	20	80	(59)	160	99	本発明
109	0.09	20	80	(60)	145	99	本発明
110	0.10	20	50	なし	100	100	比較例
111	0.10	20	50	HET3	115	99	本発明
112	0.10	20	40	なし	97	100	比較例
113	0.10	20	40	HET3	105	99	比較例

＊条件A:①沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、②且つ、円相当直径１．０μm以上、厚み０．１５μm以下であり　③且つ、年輪構造の無い厚み０．１μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有するシェル部とからなり、（１１１）面を主表面とする平板粒子

【０２８１】

現像は富士写真フイルム社製自動現像機ＦＰ－３６０Ｂを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行った。このＦＰ－３６０Ｂは公開技法９４－４９９２号（社団法人発明協会発行）に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【０２８２】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【０２８３】

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量＊	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 ℃	20 mL	11.5L

漂　　白	50秒	38.0 ℃	5 mL	5L
定着（1）	50秒	38.0 ℃	—	5L
定着（2）	50秒	38.0 ℃	8 mL	5L
水　　洗	30秒	38.0 ℃	17 mL	3L
安定（1）	20秒	38.0 ℃	—	3L
安定（2）	20秒	38.0 ℃	15 mL	3L
乾　　燥	1分30秒	60.0 ℃		

＊補充量は感光材料３５ｍｍ幅１．１ｍ当たり（２４毎撮り１本相当）。

【０２８４】

安定液及び定着液は（２）から（１）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（２）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料３５ｍｍ幅１．１ｍ当たりそれぞれ２．５ｍＬ、２．０ｍＬ、２．０ｍＬであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも６秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【０２８５】

上記処理機の開口面積は発色現像液で１００ｃｍ^2、漂白液で１２０ｃｍ^2、その他の処理液は約１００ｃｍ^2であった。

以下に処理液の組成を示す。

【０２８６】

（発色現像液）	タンク液（ｇ）	補充液（ｇ）
ジエチレントリアミン五酢酸	３．０	３．０
カテコール－３，５－ジスルホン酸ジナトリウム	０．３	０．３
亜硫酸ナトリウム	３．９	５．３
炭酸カリウム	３９．０	３９．０
ジナトリウム－Ｎ，Ｎ－ビス（２－スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	１．５	２．０
臭化カリウム	１．３	０．３
沃化カリウム	１．３ｍｇ	－
４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン	０．０５	－
ヒドロキシルアミン硫酸塩	２．４	３．３
２－メチル－４－〔Ｎ－エチル－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン硫酸塩	４．５	６．５
水を加えて	１．０Ｌ	１．０Ｌ
ｐＨ（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	１０．０５	１０．１８。

【０２８７】

（漂白液）	タンク液（ｇ）	補充液（ｇ）
１，３－ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	１１３	１７０
臭化アンモニウム	７０	１０５
硝酸アンモニウム	１４	２１
コハク酸	３４	５１
マレイン酸	２８	４２
水を加えて	１．０Ｌ	１．０Ｌ
ｐＨ〔アンモニア水で調整〕	４．６	４．０。

【０２８８】

（定着（１）タンク液）

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の５対９５（容量比）混合液

（ｐＨ６．８）

（定着（２））　　タンク液（ｇ）　　補充液（ｇ）		
チオ硫酸アンモニウム水溶液（７５０ｇ／Ｌ）	240ｍＬ	720 ｍＬ
イミダゾール	７	２１
メタンチオスルホン酸アンモニウム	５	１５
メタンスルフィン酸アンモニウム	１０	３０
エチレンジアミン四酢酸	１３	３９
水を加えて	１．０Ｌ	１．０Ｌ
ｐＨ〔アンモニア水、酢酸で調整〕	７．４	７．４５。

【０２８９】

（水洗水）

水道水をＨ型強酸性カチオン交換樹脂（ロームアンドハース社製アンバーライトＩＲ－１２０Ｂ）と、ＯＨ型強塩基性アニオン交換樹脂（同アンバーライトＩＲ－４００）を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を３ｍｇ／Ｌ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム２０ｍｇ／Ｌと硫酸ナトリウム１５０ｍｇ／Ｌを添加した。この液のｐＨは６．５～７．５の範囲にあった。

【０２９０】

（安定液）　　タンク液、補充液共通	（単位ｇ）
ｐ－トルエンスルフィン酸ナトリウム	０．０３
ポリオキシエチレン－ｐ－モノノニルフェニルエーテル（平均重合度１０）	０．２
１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オン・ナトリウム	０．１０
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	０．０５
１，２，４－トリアゾール	１．３
１，４－ビス（１，２，４－トリアゾール－１－イルメチル）ピペラジン	０．７５
水を加えて	１．０Ｌ
ｐＨ	８．５。

【０２９１】

（評価１　感度）

上記の試料を用い、富士フイルム(株)製ゼラチンフィルターＳＣ－３９を通して連続ウエッジで１／１００露光後に、前述したカラー現像処理を行い、センシトカーブを求めてシアン濃度カブリ＋０．２における感度（Ｓ0.2Y）を評価した。数値は試料１０１に対する相対感度で記載した。数値が大きいほど感度が高く好ましい。

【０２９２】

（評価２　粒状性）

上記の試料を用い、カブリ濃度プラス０．２の濃度を与える光量で一様に露光し、前述の現像処理を行ったあと、マクラミン社刊「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィックプロセス」６１９ページに記述される方法で測定した。

【０２９３】

表５より本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、感度が高く、かつ粒状性に優れた写真感光材料であることが分かる。

【０２９４】

（実施例２）

試料１０１の保護層の厚さは３．５μｍであった。試料１０１の第１５層、および第１６層のゼラチン量を調節して、保護層の厚さが２．５μｍおよび１．５μｍとなるようにし、第６層の乳剤Ｅｍ－Ａ－１を表５に記載のＥｍ－Ａ－４～６に変更して、さらに本発明の化合物を第６層に添加して、試料２０１～２１７を作製した。その構成を表６に示す。

【０２９５】
（評価１　感度）
実施例１と同様の方法で評価を行った。
（評価２　粒状性）
実施例１と同様の方法で評価を行った。
（評価３　鮮鋭度）
上記の試料を用い、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターＳＣ－３９を通して１／１００露光でMTF評価用のパターンを白色露光で書きこんだ後に前述したカラー現像処理を行い、シアン濃度の鮮鋭度を試料２０１に対する相対値で示した。数値が大きいほど鮮鋭度が高く好ましい。
【０２９６】
評価結果を表６に示す。この結果より、本発明の組み合わせによって高感度でかつ粒状性および鮮鋭性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られることが分かる。

【表６】

表６

試料	乳剤名	使用層	条件A*を満たす粒子が全粒子数に占める割合（%）	本発明の化合物 (0.156g/m^2)	保護層の厚さの総和 (μm)	相対感度	粒状性	相対鮮鋭度	備考
201	Em-A-1	高感度赤感層	25	なし	3.5	100	100	100	比較例
202	Em-A-1	高感度赤感層	25	HET3	3.5	105	100	100	比較例
203	Em-A-1	高感度赤感層	25	なし	2.5	101	100	107	比較例
204	Em-A-1	高感度赤感層	25	HET3	2.5	105	100	105	比較例
205	Em-A-4	高感度赤感層	80	なし	3.5	110	99	92	比較例
206	Em-A-4	高感度赤感層	80	HET3	3.5	130	99	93	本発明
207	Em-A-4	高感度赤感層	80	なし	2.5	118	99	109	本発明
208	Em-A-4	高感度赤感層	80	HET3	1.5	150	99	120	本発明
209	Em-A-4	高感度赤感層	80	(2)	1.5	168	99	121	本発明
210	Em-A-4	高感度赤感層	80	(59)	1.5	177	99	118	本発明
211	Em-A-4	高感度赤感層	80	(60)	1.5	163	99	119	本発明
212	Em-A-5	高感度赤感層	50	なし	3.5	100	100	100	比較例
213	Em-A-5	高感度赤感層	50	HET3	3.5	115	100	101	本発明
214	Em-A-5	高感度赤感層	50	なし	1.5	112	100	117	本発明
215	Em-A-5	高感度赤感層	50	HET3	1.5	125	100	115	本発明
216	Em-A-6	高感度赤感層	40	なし	3.5	97	100	101	比較例
217	Em-A-6	高感度赤感層	40	HET3	1.5	105	99	103	比較例

＊条件A:①沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、②且つ、円相当直径１．０μm以上、厚み０．１５μm以下であり　③且つ、年輪構造の無い厚み０．１μm以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有するシェル部とからなり、（１１１）面を主表面とする平板粒子

【０２９７】

（実施例３）

乳剤Ｅｍ－Ｂと同様の平均球相当直径をもつ本発明の乳剤を調製した。この乳剤は本発明の乳剤の要件を全て満たしていた。試料１０１の第５層（中感度赤感乳剤層）の乳剤Ｅｍ－Ｂを、この乳剤に置き換え、さらに本発明の化合物ＨＥＴ－３を第５層（中感度赤感乳剤層）に０．１５６ｇ／ｍ^2となる量を添加して、さらに保護層の厚さを１．５μｍに変更した、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を作成した。このように作成した本発明のハ

ロゲン化銀カラー写真感光材料でも実施例２と同様に優れた効果が認められた。

【０２９８】

（実施例４）

乳剤Ｅｍ－Ｆと同じ平均球相当直径を持つ本発明の乳剤を調製した。この乳剤は本発明の乳剤の要件を全て満たしていた。試料１０１の第１１層（高感度緑感乳剤層）の乳剤Ｅｍ－Ｆを、この乳剤に置き換え、さらに本発明の化合物ＨＥＴ－３を第１１層（中感度緑感乳剤層）に０．１５６ｇ／m^2となる量を添加して、さらに保護層の厚さを１．５μｍに変更した、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を作成した。このように作成した本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料でも実施例２と同様に優れた効果が認められた。

【書類名】要約書
【要約】
【課題】　高感度でかつ粒状性に優れ、さらには鮮鋭度が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。
【解決手段】　支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、および保護層をそれぞれ少なくとも１層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀カラー感光材料が、分子内にヘテロ原子を少なくとも３個有する写真感度を増加させる化合物を少なくとも１種含有し、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも１層に含有される乳剤が、(i) 沃臭化銀または塩沃臭化銀から成り、(ii)且つ、円相当直径１．０μｍ以上、厚み０．１５μｍ以下であり、(iii) 且つ、年輪構造の無い厚み０．１μｍ以下の沃臭化銀から成るコア部と、１０本以上の転位線を有する、（１１１）面を主表面とする平板粒子によって、全ハロゲン化銀粒子数の５０％以上を占められる感光性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。
【選択図】　なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００３－３２６５４７
受付番号	５０３０１５４５５８２
書類名	特許願
担当官	第一担当上席　　００９０
作成日	平成１５年　９月２４日

＜認定情報・付加情報＞

【特許出願人】
- 【識別番号】 000005201
- 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼２１０番地
- 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人
- 【識別番号】 100058479
- 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関３丁目７番２号　鈴榮特許綜合法律事務所内
- 【氏名又は名称】 鈴江　武彦

【選任した代理人】
- 【識別番号】 100091351
- 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関３丁目７番２号　鈴榮特許綜合法律事務所内
- 【氏名又は名称】 河野　哲

【選任した代理人】
- 【識別番号】 100088683
- 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関３丁目７番２号　鈴榮特許綜合法律事務所内
- 【氏名又は名称】 中村　誠

【選任した代理人】
- 【識別番号】 100084618
- 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関３丁目７番２号　鈴榮特許綜合法律事務所内
- 【氏名又は名称】 村松　貞男

【選任した代理人】
- 【識別番号】 100092196
- 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関３丁目７番２号　鈴榮特許綜合法律事務所内
- 【氏名又は名称】 橋本　良郎

特願２００３－３２６５４７

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００５２０１］

１．変更年月日　　１９９０年　８月１４日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　神奈川県南足柄市中沼２１０番地
氏　名　　富士写真フイルム株式会社